

PROYECTO FIN DE CARRERA  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR  
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

**CURADO EN SISTEMAS EPOXI.  
EFECTO DEL MATERIAL DE RELLENO  
EN LA CINÉTICA DE CURADO**

Autor: Ignacio Tortosa Ballesterero

Tutor: Dania Olmos Díaz

## RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la reacción de curado de un sistema polimérico de tipo epoxi y la influencia que en él produce la presencia de dos tipos de material de refuerzo. El sistema polimérico está formado por diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) y 1,4-diaminobutano (DAB). Los materiales de refuerzo estudiados son caolín y fibra de vidrio comercial de tipo E.

Se realizaron experimentos para tres casos: el sistema polimérico epoxi-amina sin presencia de refuerzo, el sistema reforzado con caolín y el sistema con fibra de vidrio como material de refuerzo. Se usaron diferentes temperaturas de curado para realizar los experimentos, en concreto a 55, 60, 65 y 70 °C. Tras tres horas de curado a dichas temperaturas se realizó, para todos los casos, un post-curado a 150 °C durante una hora.

El seguimiento de la reacción de curado se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) realizándose el estudio en el rango del infrarrojo cercano ( $7.500-4.000\text{ cm}^{-1}$ ). Se examinó la desaparición de los grupos epoxi a través de la disminución de la banda centrada en  $4.530\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de los grupos amino primarios a través de la disminución de la banda centrada en  $4.942\text{ cm}^{-1}$ .

Se realizó un análisis cinético de la reacción de curado mediante la utilización del método isoconversional. Se siguió el avance de la reacción a partir del grado de conversión de los grupos epoxi ( $\alpha$ ) obteniéndose la energía de activación para los tres sistemas a estudio.

Se estudió el efecto de los materiales de refuerzo comparando diferentes parámetros para la misma temperatura, de manera que podamos identificar claramente el efecto que produce cada refuerzo en el proceso de curado.

## ABSTRACT

In this work the curing reaction of an epoxy based polymer system and the influence of the material used as reinforcement or filler were studied. The polymeric system is formed by diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and 1,4-diaminobutane. To study the curing reaction in composite materials kaolin and commercial E-glass fibers were selected as reinforcement materials. .

Experiments were performed for the three systems: a) epoxy-amine polymeric system without the presence of any reinforcement; b) epoxy system reinforced with kaolin and c) epoxy system reinforced with E-glass fibers. Different curing temperatures were used for the experiments, specifically 55, 60, 65 and 70 °C. After three hours of curing at these temperatures a post-curing step at 150 ° C for one hour was done in every case.

The curing reaction was monitored by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) in the near range recording spectra as a function of time at a constant temperature between 7500 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ . The disappearance of the epoxy groups was monitored using the band centered at 4.530  $\text{cm}^{-1}$  whereas to follow the disappearance of the primary amino groups the band centered at 4.942  $\text{cm}^{-1}$  was selected.

A kinetic analysis of the curing reaction was performed by using the isoconversional method. The progress of the reaction was followed analyzing the degree of conversion of the epoxy groups ( $\alpha$ ) and the activation energy was obtained for the three systems.

The effect of reinforcement materials was studied by comparing different parameters for the same temperature, in order to clearly identify the effect produced by each of the reinforcement materials in the curing process.

# ÍNDICE.

## Página

<b>1. Introducción y objetivos.....</b>	<b>- 6 -</b>
<b>2. Fundamentos.....</b>	<b>- 10 -</b>
2.1. Materiales compuestos .....	- 10 -
2.2. Matrices de tipo epoxi .....	- 14 -
2.2.1. Interfase fibra-matriz. ....	- 17 -
2.2.2. Curado de las resinas epoxi .....	- 18 -
2.3. Materiales de refuerzo .....	- 20 -
2.3.1. Caolín .....	- 20 -
2.3.2. Fibra de vidrio .....	- 22 -
2.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	- 25 -
<b>3. Parte experimental .....</b>	<b>- 30 -</b>
3.1. Materiales .....	- 30 -
3.1.1. Matriz polimérica .....	- 30 -
3.1.2. Caolín .....	- 30 -
3.1.3. Fibra de vidrio .....	- 30 -
3.2. Preparación de muestras .....	- 31 -
3.3. Caracterización mediante FTIR.....	- 32 -
<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>- 35 -</b>
4.1. Sistema epoxi.....	- 35 -
4.2. Sistema epoxi reforzado con caolín.....	- 43 -
4.3. Sistema epoxi reforzado con fibra de vidrio.....	- 49 -
4.4. Análisis cinético del curado.....	- 55 -
4.5. Estudio del efecto del material de refuerzo. ....	- 62 -
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>- 68 -</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>- 69 -</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>- 72 -</b>

# **CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos**

---

## **1. Introducción y objetivos**

Los materiales compuestos más comunes están formados por un aditivo constituyente como fibras o partículas incrustadas en una matriz. La principal ventaja de los materiales compuestos reside en la posibilidad de combinar las propiedades físicas de los componentes para obtener nuevas propiedades estructurales o funcionales [1].

Los materiales compuestos aparecieron muy temprano en la vida del hombre, las propiedades estructurales de la paja se combinaron con una matriz de arcilla para producir el primer material de construcción y, más recientemente, el refuerzo de acero abrió el camino al hormigón armado que es el material dominante en la ingeniería civil en el último siglo [2].

Su uso más habitual fue como materiales estructurales pero en los últimos años su uso se ha diversificado mucho tras la aparición de los materiales nanocompuestos y también pueden ser materiales especiales como conductores eléctricos. Algunos materiales compuestos no tienen matriz y están compuestos por una o más formas constituyentes formadas por dos o más materiales distintos. Los laminados y sandwich, por ejemplo, están compuestos por capas las cuales, puestas juntas, dan su forma al compuesto. Muchos fieltros y telas no tienen matriz, ya que consisten enteramente en fibras de diferentes composiciones, con o sin pegamentos. Los refuerzos o los aditivos constituyentes que se usan para los materiales estructurales normalmente soportan la mayor parte de la carga, o proporcionan las propiedades dominantes [3].

El desarrollo de materiales poliméricos reforzados con fibras (carbono, aramida) ha originado una nueva generación de compuestos. Debido a la posibilidad de diseñar sus propiedades, los materiales compuestos han sido ampliamente utilizados, en el pasado reciente, cuando las relaciones rigidez-peso, fuerza-peso, la capacidad de adaptar el comportamiento estructural y la expansión térmica, la resistencia a la corrosión y a fatiga eran obligatorios.

Los materiales compuestos basados en resinas epoxi son muy utilizados y se han estudiado ampliamente. Este tipo de polímeros generalmente no da lugar a productos de reacción cuando se produce el curado además de presentar poca contracción. Presentan

buena adherencia a otros materiales junto a buena resistencia química, propiedades mecánicas y buen comportamiento como aislante eléctrico. Para formar los sólidos termoestables, las resinas deben curarse o polimerizarse con agentes catalíticos y/o de cruzado de cadenas, produciendo el entrecruzado en los sitios ocupados por los grupos epoxi e hidroxílico, produciendo productos de condensación de aminas, anhídridos y aldehídos [4].

La reacción de curado es crucial en la utilización del sistema termoestable. Es importante conocer perfectamente la naturaleza de la misma. El curado de termoestables es complejo e incluye varias etapas. Como se ilustra en la Figura 1.1, la química del proceso de curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A medida que la reacción avanza el peso molecular aumenta rápidamente y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito.

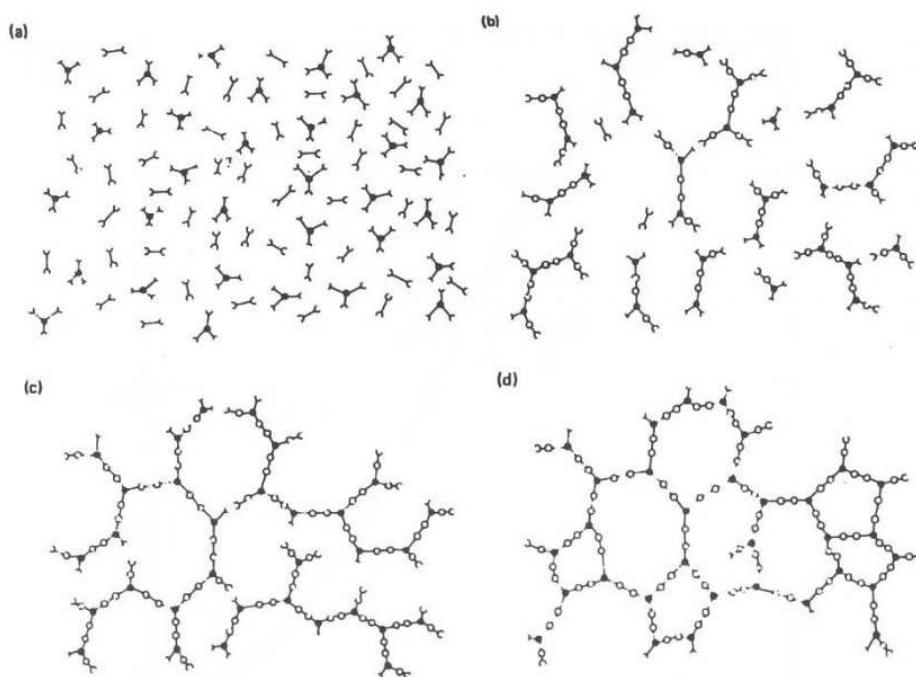


Figura 1.1. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable. (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total. Adaptado de (Turi 1981).

Los diferentes tipos de refuerzo influyen de manera determinante en las características finales del material compuesto y es fundamental conocer los efectos que estos tienen en el proceso de conformado. Recientemente, se han estudiado diferentes aspectos

relacionados con la influencia de los materiales de refuerzo en la evolución del curado de materiales compuestos, así como las características y naturaleza de la región interfase refuerzo/matriz.

Así, en este trabajo, se evalúa el efecto ejercido por la presencia de distintos tipos de refuerzo en el proceso de curado de un sistema polimérico de tipo epoxi basado en diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) y 1,4-diaminobutano (DAB). El polímero epoxi es la matriz en un material compuesto en el que los refuerzos a estudiar son caolín y fibra de vidrio comerciales de tipo E.

El seguimiento de la reacción de polimerización de los distintos sistemas se realizará a por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en el rango cercano a una temperatura controlada. Se hará un análisis de la cinética de curado para comparar el efecto de los distintos refuerzos en este proceso. El análisis de estos resultados permitirá discutir el efecto de los dos materiales de refuerzo seleccionados en el proceso de curado de la matriz epoxi.



## **CAPÍTULO 2. Fundamentos**

---

## **2. Fundamentos**

### **2.1. Materiales compuestos**

En su forma más amplia, los materiales compuestos son el resultado de introducir materiales de refuerzo de alta rigidez y resistencia en torno a una matriz de otro material. De esta forma, tanto los refuerzos como la matriz conservan sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo producen una combinación de propiedades que no se podría lograr con ninguno de los constituyentes actuando por separado. En general, los refuerzos son los que soportan la mayor parte de la carga, mientras que la matriz circundante los mantiene en la posición y orientación deseada, actúa como medio para transmitir la carga entre ellos y los protege de los daños ambientales como las altas temperaturas o la humedad. Así, aunque estos materiales proporcionan refuerzo a la matriz, esta última también es útil para un buen número de funciones en un material compuesto [5].

Hay tres puntos principales a incluir en la definición de material compuesto [6]:

- Consta de dos o más materiales físicamente unidos y separables mecánicamente
- Puede fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro puede hacerse de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas.
- Las propiedades son superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado

Los materiales compuestos presentan mejores características físicas o químicas que las que poseen sus materiales constituyentes por separado. Dentro de las propiedades de mayor interés ingenieril, que resultan mejoradas con estos materiales, podríamos citar:

- Resistencia mecánica
- Rigidez
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al desgaste
- Ligereza
- Resistencia a la fatiga

Se puede clasificar los materiales compuestos atendiendo al tipo de matriz o según el tipo de refuerzo [7]:

**Según el tipo de matriz:**

Podemos clasificar los materiales compuestos según la naturaleza de los distintos materiales que pueden actuar de matriz, donde se pueden distinguir los siguientes tipos:

- **Materiales compuestos de matriz cerámica.** Las matrices cerámicas incluyen aquellos sólidos inorgánicos no metálicos. Se clasifican en: vidrios, materiales cerámicos tradicionales (basados en silicatos) y nuevos materiales cerámicos (basados en compuestos de óxidos y carburos). Los materiales cerámicos se caracterizan porque resisten elevadas temperaturas, por lo que se pueden utilizar como materiales refractarios (materiales que pueden soportar temperaturas extremadamente altas sin perder su solidez) y tienen elevada resistencia en compresión pero no en tracción.

- **Materiales compuestos de matriz metálica.** Las matrices metálicas sustituyen en algunas aplicaciones a las poliméricas debido a que presentan propiedades como elevada resistencia y módulo, resistencia elevada a la temperatura y conductividad térmica y eléctrica. Los materiales compuestos de matriz metálica se utilizan sobre todo en la industria aeronáutica y aeroespacial debido a que en estas aplicaciones los materiales deben presentar resistencia elevada a la temperatura y la abrasión.

- **Materiales compuestos de matriz orgánica.** Se utilizan tanto matrices termoestables como poliésteres, epoxis, fenólicos,... y termoplásticos como las de polipropileno, poliamida,...

Las resinas termoestables presentan uniones covalentes formadas a partir de una serie de reacciones químicas, llamadas de curado o reticulación, dando lugar a un producto rígido, insoluble e infusible. Son fáciles de procesar antes del curado debido al bajo peso molecular de las resinas precursoras o prepolímeros. Son más tenaces y más frágiles que las termoplásticas.

Las matrices termoplásticas no tienen uniones permanentes entre cadenas porque no reticulan y están constituidas por moléculas lineales unidas por enlaces sencillos. Son más difíciles de procesar ya que deben tener un alto peso molecular para presentar

buenas propiedades mecánicas. Se pueden reciclar ya que se reblandecen al calentar y vuelven a la forma sólida al enfriarlos [7].

### Según el tipo de refuerzo:

Basándonos en el criterio de la naturaleza de la microestructura de los materiales de refuerzo para la clasificación de los materiales compuestos se pueden establecer tres grandes grupos:

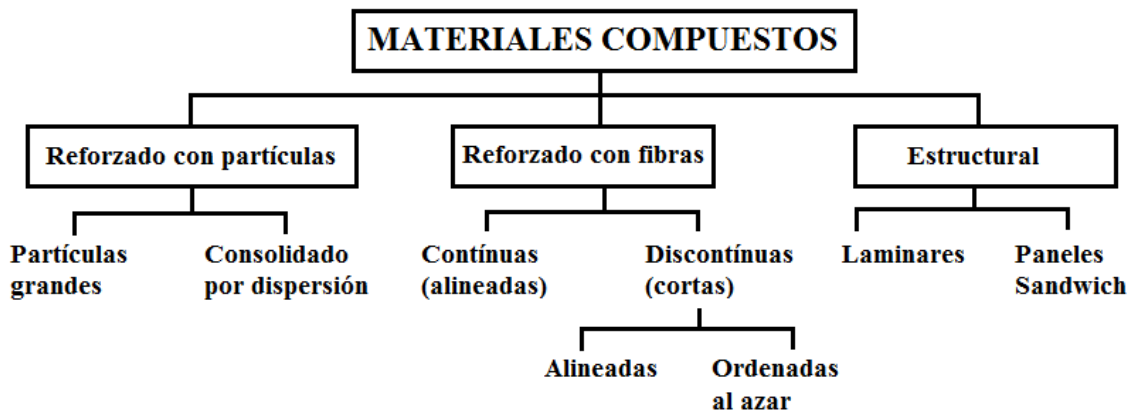


Figura 2.1 Clasificación de los materiales compuestos según el tipo de refuerzo. Adaptado de [8].

**1) Compuestos reforzados con partículas.** A su vez estos materiales pueden clasificarse por el tamaño de la partícula de refuerzo. El material compuesto reforzado con partículas grandes más común es el hormigón. Las partículas pueden tener una gran variedad de geometría pero suelen tener aproximadamente las mismas dimensiones en todas las direcciones (equiaxiales) lo cual es la gran diferencia con las fibras. El reforzamiento es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente distribuidas están en la matriz. Las propiedades mecánicas mejoran con el contenido en partículas o lo que es lo mismo con el incremento de la relación partículas/matriz.

**2) Compuestos reforzados con fibras.** Estos son los materiales compuestos más conocidos por sus altas prestaciones mecánicas y el alto valor añadido del material final. Se pueden clasificar a su vez en función de la longitud de las fibras y de si estas están o no ordenadas. Mientras que el módulo de elasticidad no cambia con el tamaño del material, la resistencia mecánica si cambia con la forma de la muestra. Probetas de

menor tamaño (más estrechas) presentan resistencias comparativamente más altas. La explicación se debe a que disminuye la probabilidad de encontrar defectos en la escala macro-microscópica que son los principales responsables que aparezca la grieta y la fractura. Por esto las fibras presentan mejores prestaciones mecánicas porque la probabilidad de encontrar defectos disminuye y además se anclan en la matriz que rodea uniformemente a las 'fibrillas'. Por esto, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas son aconsejables fibras de un diámetro lo menor posible. Las propiedades mecánicas son generalmente anisotrópicas y varían mucho según el grado de ordenamiento de las fibras en el interior del material: ordenadas uniaxialmente, parcialmente ordenadas y desordenadas [9].

**3) Compuestos estructurales.** Son materiales constituidos por la combinación de materiales compuestos y materiales homogéneos. Se clasifican a su vez en materiales laminados (constituidos por apilamiento de láminas paralelas) o paneles sandwich (compuestos de núcleo y tapas).

Actualmente, el mercado de los materiales compuestos está formado principalmente por las matrices orgánicas y diferentes tipos de fibra (vidrio E y R, carbono y aramida).

Las aplicaciones actuales requieren materiales de baja densidad y buenas propiedades mecánicas (rigidez y resistencia). Esta combinación de propiedades no se puede conseguir con los materiales convencionales: metales, polímeros y cerámicos. El desarrollo de los compuestos ha permitido la mejora de las propiedades de los materiales [7]. Estas propiedades y el comportamiento de los compuestos dependerán del tipo de constituyentes empleados, la distribución matriz-refuerzo y las interacciones que puedan existir entre ellos [6]. El tipo de materiales utilizados determinará el orden de magnitud de las propiedades de que disponen los materiales. La configuración geométrica de los componentes también tendrá una gran influencia en sus propiedades. Otras características como el tamaño, la forma, su estructura o la proporción son factores importantes que influyen en las prestaciones generales del material dotándolos de una gran versatilidad [10].

## **2.2. Matrices de tipo epoxi**

Se podría llenar un libro con la lista de todos los compuestos con matriz polimérica termoestable. Algunas de sus aplicaciones más importantes implican compuestos de fibras diseñados para usos estructurales. Muchos componentes aeroespaciales, militares o automovilísticos parten de esta idea. La industria eléctrica usa materiales de matriz epoxi en los circuitos impresos. Hay muchos tipos de resinas termoestables. Dos de las más destacadas son las epoxi y los poliésteres.

Las resinas epoxi desempeñan un mayor papel en materiales compuestos con filamentos, y son muy adecuadas para su uso en el procesado de materiales de compuestos y preimpregnados. También tienen buena estabilidad química y propiedades de flujo, y presenta una excelente adherencia, resistencia al agua y lenta contracción en el curado (sobre el 3%). Sin embargo, las resinas epoxi son relativamente caras y generalmente están limitadas a temperaturas de servicio por debajo de 150 °C. Esto restringe el uso de materiales compuestos de matriz epoxídica en muchas aplicaciones aeroespaciales donde se requiere el uso de altas temperaturas.

La química de las resinas epoxi está basada en la capacidad del grupo oxiránico para reaccionar con un amplio rango de grupos funcionales orgánicos y efectuar enlaces cruzados sin la aparición de un producto condensado. La resina se cura por reacción con un agente de curado y la reacción a menudo se controla mediante el uso de catalizadores y aceleradores [11].

Las resinas epoxi son termoestables que contienen en su molécula dos o varias funciones epoxídicas o glicídicas. La resina epoxi más típica es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [12].

La dureza de los epoxis es superior a la de las resinas de poliéster y, por ello, pueden operar a temperaturas más altas. Tiene buena adherencia a muchos sustratos, baja contracción durante la polimerización y son especialmente resistentes a los ataques de álcalis. Esto permite moldeos de alta calidad, con buena tolerancia dimensional, para ser fabricado [13].

La mayoría de resinas epoxi están basadas en tres estructuras químicas: TGMDA (dianilina tetraglicidil metileno), DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A) y fenolformaldehído epoxi novolaca. La principal diferencia entre las moléculas es que TGMDA y la novolacas curan a una densidad de entrecruzamiento mayor que la epoxi bisfenol A, la cual presenta altos valores de módulo de Young y temperatura de transición vítrea, pero bajos valores de deformación a la rotura [14].

Epoxi basada en Bisfenol A (DGEBA) es la resina más utilizada actualmente y es la empleada en los experimentos. Esta resina es elaborada por reacción de bisfenol A con epiclorohidrina. Presenta la siguiente estructura:

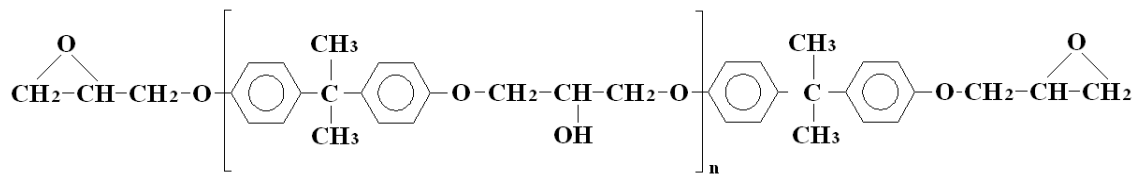


Figura 2.2. Fórmula química del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

Las resinas epoxi presentan las siguientes propiedades:

Densidad	1,1 a 1,4 Mg·m <sup>-3</sup>
Módulo de Young	3 a 6 GPA
Relación de Poisson	0,38 a 0,4
Resistencia a tracción	35 a 100 MPa
Resistencia a compresión	100 a 200 MPa
Alargamiento de rotura (tracción)	1 a 6 %
Conductibilidad térmica	0,1 W· m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup>
Coefficiente de dilatación térmica	60· 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Temperatura de distorsión por calor	50 a 300 °C
Contracción de curado	1 a 2 %
Absorción de agua (24h a 20°C)	0,1 a 0,4 %

Tabla 2.1 Propiedades generales de un polímero termoestable tipo resina epoxi [6]

El DGEBA reacciona con un agente de curado como puede ser una diamina, generando estructuras de red diferentes, en función del mismo. Por tanto propiedades como la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y la resistencia química, van a estar condicionadas por dicho agente [10].

En el Figura 2.3 podemos observar un ejemplo de reacción de curado de una resina epoxi con una amina genérica, obteniéndose una red polimérica tridimensional amorfa. En los sistemas tipo epoxi en los que se emplean aminas primarias o secundarias como agentes de entrecruzamiento la apertura del anillo oxirano se realiza a través de reacciones de poliadición al anillo oxirano, en las que un anillo epoxídico reacciona con un protón del grupo amino. Decimos que una mezcla es estequiométrica cuando la relación de grupos amino con grupos epoxi es 1:1. Estas reacciones pueden darse con grupos funcionales de la propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, con o sin la intervención de un catalizador [15].

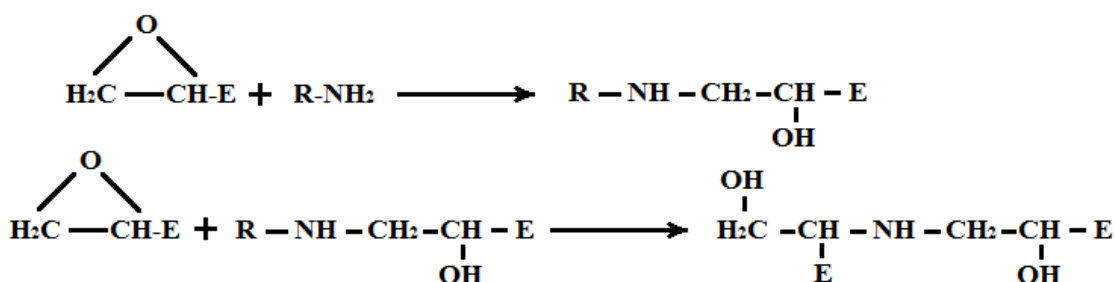


Figura 2.3. Reacciones de apertura de anillos oxirano por parte de los grupos amino primarios y secundarios de los agentes de curado en sistemas epoxi-amina.

Las propiedades útiles de las resinas epoxi aparecen únicamente tras el curado. El proceso de curado transforma la resina epoxi de un material de bajo peso molecular a un polímero con un alto grado de entrecruzamiento y elevado peso molecular. Son las cadenas largas y entrecruzadas las que confieren las características de solidez y dureza al compuesto que inicialmente tenía consistencia líquida o de gel.



### 2.2.1. Interfase fibra-matriz.

La estructura y propiedades de la interfase refuerzo-matriz juegan un papel principal en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos poliméricos reforzados con partículas. En particular, las grandes diferencias entre las propiedades elásticas de la matriz y el refuerzo deben estar comunicadas a través de la interfase o, en otras palabras, que los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten al refuerzo a través de dicha interfase. En el primer caso de la figura 2.4a se representa un material compuesto formado por hojas alternas de material con diferentes propiedades elásticas y con ausencia de una unión química, física o mecánica entre las capas. Bajo estas condiciones, este compuesto no tiene resistencia a tracción en la dirección AA' normal a los planos de las caras. La resistencia y el módulo elástico en la dirección BB', paralela a las caras, dependerá del modo en que esté sujeta la muestra [16].

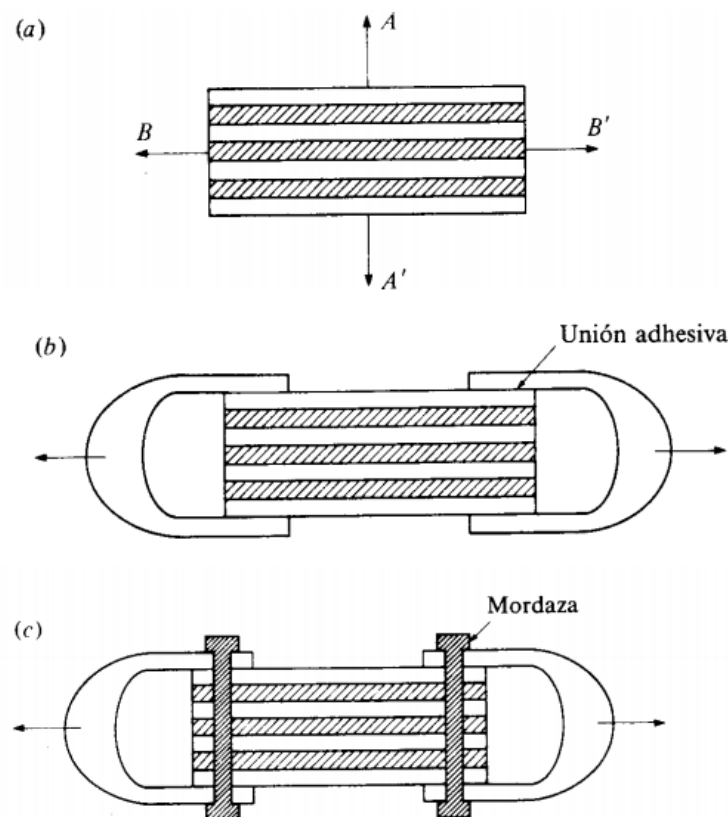


Figura 2.4. Diagrama esquemático de material compuesto de capas, para ilustrar la importancia de la resistencia de la unión interfase [16].

Si no existe unión y se hace una sujeción adhesiva sencilla con las caras exteriores (figura 2.4b) la resistencia estará limitada a la resistencia de las capas exteriores, puesto

que la carga aplicada es soportada íntegramente por dichas capas. Pero, por otro lado, si se amordazan todas las capas (figura 2.4c), todas ellas soportan las cargas, y el material compuesto será más fuerte y rígido. De este ejemplo se deduce que si se quiere aprovechar la gran resistencia y rigidez de los refuerzos, estos deberán estar fuertemente unidos a la matriz.

El conocimiento de las propiedades reales de la interfase es fundamental para la correcta comprensión de las propiedades del material compuesto. Así por ejemplo, la interfase es un factor dominante en propiedades tales como la tenacidad a fractura de los materiales compuestos y en su respuesta a los ambientes húmedos y corrosivos. Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas, pero una alta deformación hasta la rotura, mientras que los materiales con una interfase fuerte presentan una resistencia y rigidez altas, pero con un alto grado de fragilidad. El efecto está relacionado con la fragilidad de desunión y desprendimiento del refuerzo de la matriz durante la propagación de la rotura [16].

Esta unión entre la matriz y el refuerzo depende de la ordenación atómica, propiedades químicas del refuerzo, conformación molecular de la matriz y constitución química de la misma. De esto podemos deducir que la interfase es específica para cada sistema matriz refuerzo.

### 2.2.2. Curado de las resinas epoxi

Durante el proceso de polimerización del sistema epoxi-amina ocurren dos transformaciones importantes en la mezcla reactiva, que son la gelificación y la vitrificación. Ambas dependen del grado de conversión de la reacción,  $\alpha$ , definido como la fracción particular de grupos reactivos que han reaccionado en un tiempo determinado y refleja el avance de la reacción. La conversión se define habitualmente en términos de la concentración de grupos epoxi presentes en el sistema, mediante la ecuación 2.1:

$$\alpha_{epoxi} = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde  $E_0$  y  $E_t$  son las concentraciones de los grupos epoxi presentes en el sistema a un tiempo de curado 0 y t, respectivamente. La cantidad de grupos epoxi presente en cualquier instante de la reacción se puede determinar por espectroscopía infrarroja.

A escala molecular, la gelificación se corresponde con el paso de moléculas discretas, lineales o ramificadas a un polímero entrecruzado de peso molecular infinito, involucrando un cambio brusco del sistema. La gelificación tiene lugar a una conversión particular de los grupos funcionales epoxi-amino denominada conversión en el punto gel o  $\alpha_{gel}$ , manifestándose como un estado en el cual la viscosidad se vuelve infinita, aumenta el módulo elástico y se presenta en el medio una fracción insoluble denominada gel.

Teniendo en cuenta el tratamiento sobre la gelificación de Flory y Stockmayer se llega a la conclusión de que la conversión crítica de gelificación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi-amino. La conversión en el punto gel para un determinado sistema varía con la funcionalidad de los constituyentes y su estequiometría, según la ecuación 2.2:

$$\alpha_{gel} = \left[ \frac{1}{(f_e - 1) \cdot (f_a - 1) \cdot r} \right]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

donde  $f_e$  y  $f_a$  son las funcionalidades de los componentes epoxi y amino, respectivamente, y r es la relación estequiométrica entre hidrógenos activos de los grupos amino y los grupos epoxi presentes en la mezcla inicial.

En el inicio de la reacción de curado la mezcla es un medio fluido y la cinética de las reacciones está controlada por la concentración de los reactivos (control químico). A medida que se van formando cadenas ramificadas nos acercamos a un punto crítico, el punto gel en el cual se obtiene una red tridimensional infinita. Cuando la diferencia entre la temperatura de curado y la temperatura de transición vítrea del sistema en reacción va disminuyendo, las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, debido a un descenso brusco de la movilidad molecular.

La vitrificación es la transformación a partir de un estado fluido gomoso a un estado sólido, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla reactiva,  $T_g$ , se iguala a la temperatura de curado. Por tanto, el tiempo de vitrificación de un sistema a una determinada temperatura, es el tiempo al cual la  $T_g$  del sistema se iguala a la temperatura de curado, una vez superado este instante, la  $T_g$  del sistema supera a la temperatura de curado.

Para alcanzar un mayor grado de conversión debemos aumentar la temperatura, ya que después de la vitrificación es difícil que se den más reacciones químicas, a lo que se denomina el post curado de la reacción.

### **2.3. Materiales de refuerzo**

#### **2.3.1. Caolín**

El primer tipo de refuerzo que vamos a considerar es el caolín. Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo de caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada [17]. Se trata, generalmente, de una arcosa o arena caolínífera, granito o gneis caolinitizado, que es necesario procesar para enriquecer en minerales del grupo del caolín.

La arcilla caolinífera es también un caolín en sentido amplio. Igualmente, se trata de una arcilla compuesta, fundamentalmente, de minerales del grupo del caolín. Esta no se procesa, se usa tal cual, e inicialmente los porcentajes en minerales del grupo del caolín son más altos que en el caolín (>50%).

El caolín, tal como se obtiene en una explotación mineral (caolín bruto) posee un contenido variable de caolinita que, a veces no llega al 20%, además suele tener cuarzo, feldespatos, micas, y, dependiendo de la roca madre otro tipo de minerales accesorios. Para concentrar el mineral es preciso someterlo a diferentes procesos que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80%. El producto final, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado o hidratado. Un caolín comercial de alta calidad apenas deberá tener partículas superiores a los  $20\mu\text{m}$ , lo que garantizaría una riqueza en caolinita superior al 80% [18].

Como la caolinita tiene un tamaño de partícula muy pequeño, el lavado de las fracciones groseras conduce a un material con alto contenido en caolinita. Es evidente que cuanto mayor sea el contenido en fracciones finas del caolín bruto, mayor será también el porcentaje en caolinita [17].

Se trata de un filosilicato que supondrá un refuerzo en forma de partícula. La fórmula estructural de la caolinita es  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  y su estructura está formada por una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina, combinadas de tal forma que los vértices libre de los tetraedros están en uno de los planos aniónicos de los octaedros (fig. 2.5).

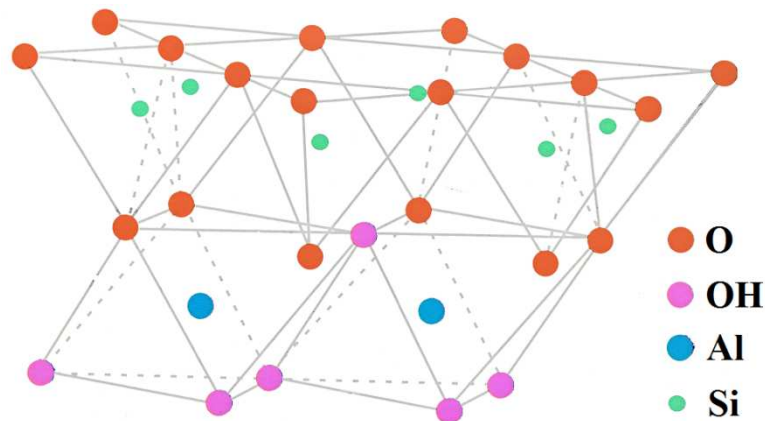


Figura 2.5. Estructura de la caolinita [19]

En el plano común a tetraedros y octaedros, los  $2/3$  de los huecos están ocupados por oxígenos y el resto por oxhidrilos. Por su parte, en la capa octaédrica, solamente  $2/3$  de los huecos están ocupados por aluminio distribuidos hexagonalmente en el centro de la capa.

Ambas capas que forman una lámina miden 7,14 Å de espesor y se unen mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos OH de la capa octaédrica y los átomos de oxígeno de la capa tetraédrica. De los cuatro posibles enlaces son efectivos dos, ya que uno queda en el interior de la lámina, y de los tres restantes uno tiene un ángulo de enlace muy bajo [20].

La estructura particular de la caolinita dificulta la obtención de materiales nanocompuestos de matriz polimérica a partir de sus laminas debido a dos aspectos

fundamentales: i) la no existencia de cationes ni aniones intercambiables entre sus laminas y ii) la presencia de interacciones de Van der Waals entre los grupos Al-OH y Si-O que unen entre si las láminas adyacentes y que le otorgan a esta arcilla una gran energía cohesiva interlaminar. Estas características estructurales dificultan la intercalación directa de compuestos moleculares orgánicos que permitan la expansión de los espacios interlaminares y su compatibilización posterior con matrices poliméricas hidrofóbicas [15].

### 2.3.2. Fibra de vidrio

La mayoría de las fibras de vidrio están basadas en silicio ( $\text{SiO}_2$ ), con adiciones de óxidos de calcio, boro, sodio, hierro y aluminio. Estos vidrios son generalmente amorfos, aunque puede haber algunas cristalizaciones después de calentamientos prolongados a altas temperaturas, disminuyendo la resistencia.

La más usada y la que usaremos en este estudio es la tipo-E, que designa “eléctrico”, que tiene una buena resistencia, rigidez y buenas propiedades eléctricas. En algunos casos se prefiere la tipo-C, que designa resistencia química (del inglés chemical), por tener mejor resistencia a la corrosión que la tipo-E, pero menor resistencia. Finalmente, la tipo-S, que designa “alta resistencia” (del inglés strength), es más cara que la tipo-E, pero tiene mayor resistencia, módulo de Young y resistencia a la temperatura.

La fibra de vidrio se produce fundiendo los materiales y colándolos en recipientes de platino que tienen cientos de agujeros en su base. El vidrio desciende por gravedad y unos finos filamentos descienden mecánicamente según el vidrio se extruye por los agujeros. Las fibras se enrollan en un tambor a velocidades de varios cientos de metros por minuto. El control del diámetro de la fibra se realiza ajustando la viscosidad del vidrio, el diámetro de los agujeros y la velocidad del enrollado. El diámetro de la fibra tipo-E generalmente está entre 8 y 15  $\mu\text{m}$ .

La fibra de vidrio posee considerables características que se reflejan particularmente en los materiales compuestos en los que constituye su refuerzo, entre otras [21]:

- Resistencia mecánica. Tiene una resistencia específica (tracción/densidad) superior a la del acero

- Características eléctricas. Es un excelente aislante eléctrico, incluso en espesores reducidos
- Incombustibilidad. La fibra de vidrio es incombustible por naturaleza. No propaga la llama ni origina con el calor humos ni toxicidad
- Estabilidad dimensional. Poco sensible a las variaciones de temperatura e higrometría, tiene un bajo coeficiente de dilatación.
- Resistencia a agentes químicos. Unida a resinas apropiadas, la fibra de vidrio permite la realización de materiales compuestos de dichas características
- Compatibilidad con las materias orgánicas. Su aptitud a recibir diferentes ensimajes creando un puente de unión entre el vidrio y la matriz le confieren la posibilidad de asociarse a numerosas resinas sintéticas, así como a ciertas matrices minerales
- Débil conductividad térmica. La utilización de los materiales compuestos en la industria de la construcción permite suprimir los puentes térmicos, dando lugar a un considerable ahorro en calefacción.
- Permeabilidad dieléctrica. Es indispensable en aplicaciones como radares

Podemos ver las principales propiedades de la fibra de vidrio tipo E en la tabla 2.2:

Propiedades	Fibra de vidrio Tipo E
Diámetro	8-14 $\mu\text{m}$
Densidad	$2,56 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Módulo de Young	76 GPa
Resistencia a tracción	1,4-2,5 GPa
Alargamiento de rotura	1,8-3,2 %
Coeficiente de dilatación térmica (0 a 100°C)	$4,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Conductividad térmica (paralela al eje de la fibra)	$1,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Tabla 2.2. Propiedades de la fibra de vidrio tipo E [6].

La resistencia y el módulo elástico están determinados principalmente por la estructura atómica. Los vidrios basados en compuestos de silicio consisten ante todo en tetraedros con silicio en el centro y oxígeno en las esquinas. Los átomos de oxígeno son compartidos por tetraedros adyacentes formándose una red rígida tridimensional. La presencia de elementos de baja valencia como el calcio, el sodio y el potasio tiende a

romper esta red formando uniones con los átomos de oxígeno, los cuales no pueden continuar unidos con el tetraedro. La adición de estos elementos disminuye la rigidez y la resistencia, pero los hace más moldeables. En comparación con las fibras de carbono, las propiedades de la fibra de vidrio son isotrópicas. De esta manera, el módulo de Young axial y el transversal coinciden. La resistencia depende de las condiciones del proceso. Las fibras tipo-E recién fabricadas, manipuladas con mucho cuidado para no causar daños en su superficie, tienen una alta resistencia y la variabilidad de la resistencia es pequeña. La resistencia disminuye en ambientes húmedos debido a la absorción de agua en su superficie.

Un buen factor para determinar la resistencia es el daño que sufren las fibras cuando friccionan unas contra otras durante las operaciones de procesado. Para minimizar estos daños las fibras de vidrio son tratadas generalmente con una protección en los primeros pasos de la manufactura. Se les aplica una fina capa a las fibras con un spray con agua con un polímero emulsionado, normalmente un silano. El recubrimiento de silano produce una unión fuertemente resistente al agua. Sin silano la interfase vidrio-resina se deteriora rápidamente en presencia de agua que se puede difundir a través de la resina y atacar la fibra. La protección cumple varios propósitos: proteger la superficie de las fibras de los daños, unir las fibras para facilitar el proceso, lubricar las fibras para que puedan resistir la abrasión de posteriores operaciones de procesado, para evitar la electricidad estática y proporcionar una unión química entre la superficie del vidrio y la matriz para incrementar la resistencia de la unión [6].



## **2.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier**

El concepto que tenemos de las moléculas suele ser el de estructuras estáticas formadas por grupos de átomos unidos entre sí por enlaces electrónicos. En la realidad esto no es así, puesto que cada uno de esos átomos está desplazándose permanentemente respecto al resto. Las distancias interatómicas oscilan continuamente alrededor de un valor que le es propio, manteniéndose por ejemplo, en el estado basal de energía y a temperatura ambiente, a una distancia promedio llamada longitud de enlace [22].

Cada uno de estos enlaces vibrará a una frecuencia determinada que le es característica y podrá efectuar un movimiento de estiramiento sobre la línea de enlace (Figura 2.6) o de deformación (Figura 2.7), separándose uno de los átomos de dicha línea de enlace.

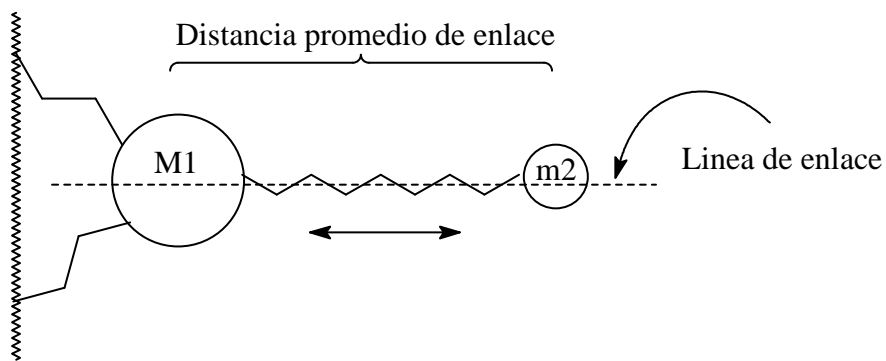


Figura 2.6. Movimiento de estiramiento sobre la línea de enlace

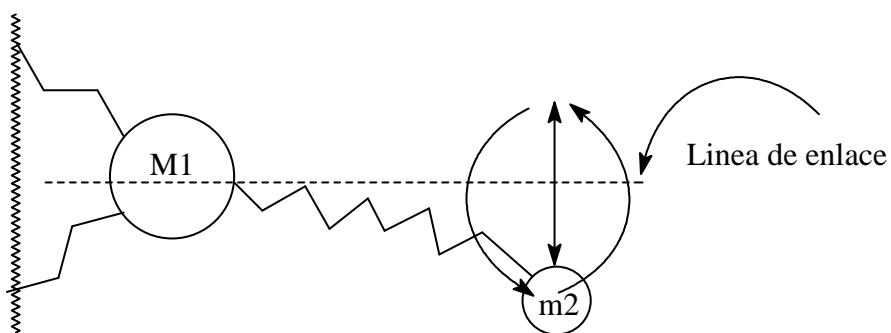


Figura 2.7. Deformación sobre la línea de enlace

Una molécula biatómica como la de la Figura 2.8 solo poseerá un modo de vibración que será el de estiramiento a lo largo del enlace. La deformación no se considera ya que correspondería a una rotación antes que a una vibración.

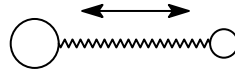


Figura 2.8

En general cuando la molécula tenga más de dos átomos los modos de vibración aumentan de manera considerable. Sin embargo, con el propósito de simplificar los cálculos, es posible analizar algunas vibraciones moleculares como si en ellas interviniesen solo unos pocos átomos. Si nos concentramos en la vibración de un enlace individual en una molécula poliatómica cualquiera, una aproximación muy útil y simple, es aquella que considera a ambos átomos involucrados, como si se movieran al igual como lo hacen dos partículas en un oscilador armónico simple.

Si sobre un oscilador vibrando incide otra vibración a la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía aumentando la longitud de enlace. De esta forma al hacer incidir sobre los enlaces luz infrarroja, estos enlaces absorberán la radiación que tenga la misma frecuencia y se traducirá en que la distancia de enlace crecerá, haciendo que ambos átomos se alejen más de lo normal, es decir vibran a una distancia promedio mayor a la distancia de enlace [22].

La luz que no fue absorbida por ninguno de los enlaces será recogida por el equipo y se analizará para determinar qué frecuencias fueron absorbidas. De esta forma conoceremos los distintos componentes de la muestra.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12.800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1.000  $\mu\text{m}$ .

Para las medidas de absorción en el infrarrojo existen cuatro tipos de instrumentos disponibles comercialmente:

- 1 – Espectrofotómetros dispersivos de red, que se utilizan principalmente para el análisis cualitativos
- 2 – Instrumentos multiplex, que emplean la transformada de Fourier, que resultan útiles para las medidas en el infrarrojo tanto cualitativas como cuantitativas
- 3 – Fotómetros no dispersivos
- 4 – Fotómetros de reflectancia

Para este estudio se ha utilizado la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que está basada en el interferómetro de Michelson de barrido (aplicable en todo el intervalo de frecuencias) y en las transformadas de Fourier.

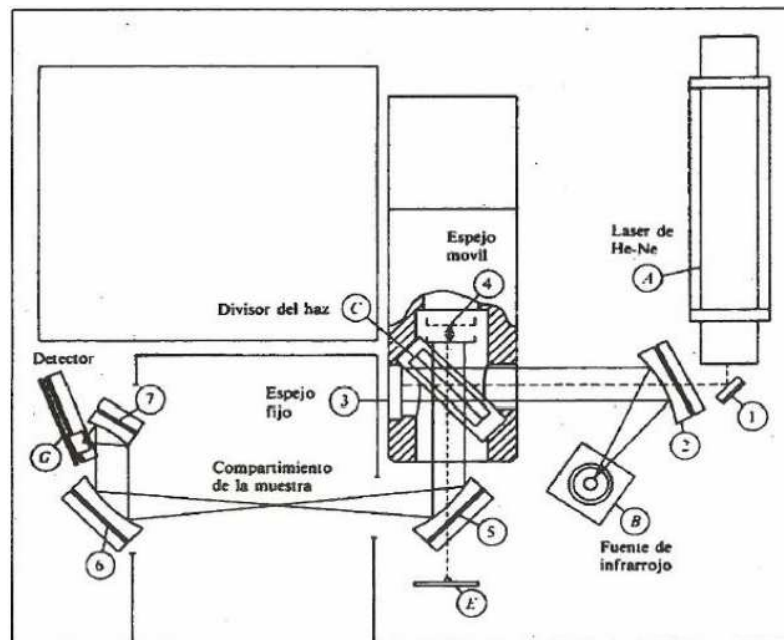


Figura 2.9. Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de la trayectoria óptica

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier presenta tres ventajas principales [23]:

- La primera es el rendimiento o ventaja de Jaquinot, que se obtiene porque los instrumentos para atenuar la radiación no tienen rendijas y sólo muy pocos elementos ópticos. Por tanto, la potencia de la radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos y se observan unas relaciones señal/ruido muy superiores

- Una segunda ventaja de los instrumentos por transformada de Fourier es su elevadísima exactitud en longitud de onda y en precisión. Esta propiedad hace posible el promediado de señales, que conduce de nuevo a unos cocientes de señal/ruido muy superiores
- La tercera ventaja, denominada con frecuencia multiplex o ventaja Fellgett, se consigue porque todos los elementos de la fuente llegan al detector a la vez. Esta característica permite obtener un espectro completo en un breve período de tiempo (a menudo un segundo o menos)

Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. Este estudio se ha desarrollado en el infrarrojo cercano.

La región espectral del infrarrojo cercano (NIR) se extiende desde el extremo de las longitudes más altas del visible (alrededor de 770 nm) hasta los 3.000 nm ( $13.000\text{ cm}^{-1}$  a  $3.300\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de  $3.000$  a  $1.700\text{ cm}^{-1}$ . Los enlaces implicados son por lo general C-H, N-H, O-H. Debido a que las bandas son sobretonos o combinaciones, sus absorbancias molares son pequeñas y los límites de detección son del orden del 0,1%

En contraste con la espectroscopia de infrarrojo medio, la de infrarrojo cercano es menos útil para la identificación y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales de hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos [23].

La espectrofotometría en el infrarrojo cercano también es una valiosa técnica para la identificación y determinación de aminas primarias y secundarias en presencia de aminas terciarias en mezclas. Las aminas primarias y secundarias tienen varias bandas de absorción superpuestas en la zona de  $3.300$  a  $10.000\text{ cm}^{-1}$  ( $1$  a  $3\mu\text{m}$ ), debido a las vibraciones de tensión N-H y sus sobretonos, mientras que las aminas terciarias no pueden presentar estas bandas. De este modo, una de esas bandas permite hallar concentración de la amina secundaria después de corregir la absorción por amina primaria.

## **CAPÍTULO 3. Parte experimental**

---

### **3. Parte experimental**

#### **3.1. Materiales**

##### **3.1.1. Matriz polimérica**

La matriz polimérica utilizada en este estudio es un sistema diepoxi-diamina. La resina epoxi utilizada es diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), suministrado por Sigma-Aldrich, con un peso molecular  $M_n = 348 \text{ g/mol}$  y una densidad de  $1,169 \text{ g/cm}^3$ . Su fórmula química se representó en la Figura 2.2.

Como agente de curado se utilizó 1,4-diaminobutano (DAB), suministrado por Sigma-Aldrich, con un peso molecular de  $88,15 \text{ g/mol}$ , densidad de  $0,877 \text{ g/cm}^3$  y una pureza del 99 %. Su fórmula se representa en la figura 3.2:

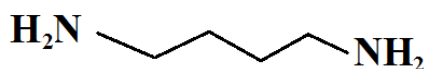


Figura 3.2. Fórmula química del 1,4-diaminobutano (DAB)

##### **3.1.2. Caolín**

Como primer material de refuerzo se usó caolín, suministrado por Caobar S.A., con un contenido altamente cristalino (>98%) y con una composición basada en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en un 49% y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en un 36,5%. El caolín usado está formado por partículas, que en realidad son agregados, con un diámetro medio inferior a  $10 \mu\text{m}$ , aunque más del 50% de las partículas tienen un diámetro menor a  $2 \mu\text{m}$ .

##### **3.1.3. Fibra de vidrio**

Como segundo material de refuerzo se usó fibra de vidrio de tipo E. La fibra tipo E, la más comúnmente utilizada, tiene una densidad de  $2,55 \text{ g/cm}^3$ , una resistencia a la tracción de  $2000 \text{ MPa}$ , siendo su módulo de Young de  $80 \text{ GPa}$ . Podemos ver la composición más común de la fibra de vidrio tipo E en la figura 3.3:

Componentes	% en masa
Óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )	53-54 %
Óxido de calcio (CaO) y Óxido de Magnesio (MgO)	20-24 %
Óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14-15,5 %
Óxido de boro (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6,5-9 %
Otros	0-5 %

Figura 3.3. Composición típica de la fibra de vidrio tipo E [18]

### **3.2. Preparación de muestras**

En los experimentos partimos del sistema de referencia formado por la resina epoxi (DGEBA) usando 1,4-diaminobutano (DAB) como reactivo. Para mezclar ambos componentes calculamos sus pesos estequiométricamente para que la reacción sea completa. Primero pesamos una cantidad suficiente de resina y a partir de su peso calculamos la cantidad correspondiente de amina para que reaccionen completamente. La relación entre ambas se calcula a partir de su peso molecular, donde tenemos  $M_{DGEBA} = 348 \text{ g/mol}$  y  $M_{DAB} = 88,15 \text{ g/mol}$ . La resina epoxi tiene dos grupos reactivos por lo que su peso equivalente será  $P_{eq(DGEBA)} = 174 \text{ g/eq}$ , mientras que la amina tiene cuatro grupos reactivos por lo que su peso equivalente es  $P_{eq(DAB)} = 22,037 \text{ g/eq}$ . Su relación entonces será  $\frac{EPOXI}{AMINA} = \frac{174 \text{ g/eq}}{22,037 \text{ g/eq}} = 7,8956$

Realizamos experimentos con diferentes materiales de refuerzo para estudiar las variaciones del proceso de curado en función de estos refuerzos y las temperaturas de curado. Los refuerzos que han sido usados son fibra de vidrio y caolín. Para la fibra de vidrio la preparación fue la misma que para la muestra con el epoxi sin refuerzo. El compuesto reforzado con caolín precisó variar el cálculo para introducir la cantidad de caolín deseada.

Partimos de unos cálculos previos suponiendo una masa total de la mezcla de 2 gramos. A partir del peso total calculamos la masa de cada uno de los componentes. Queremos que el caolín suponga el 10% del contenido total por lo que la masa de caolín será de 0,2 gramos. La masa restante se repartirá entre la resina y la amina siguiendo la relación antes mencionada.

De forma que obtenemos unas cantidades aproximadas de:

$$\text{MDGEBA} = 1,5976 \text{ g}$$

$$\text{MDAB} = 0,2023 \text{ g}$$

Al realizar los experimentos pesamos en primer lugar la resina y recalculamos el peso del caolín y la amina para reducir el error experimental lo máximo posible.

### **3.3. Caracterización mediante FTIR**

El seguimiento del proceso de curado se realizó mediante un espectrofotómetro FTIR de Perkin Elmer modelo Spectrum GX, capaz de trabajar en el rango medio entre 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$  y en el rango cercano, entre 7.500-4.000  $\text{cm}^{-1}$ . El seguimiento del curado de los sistemas estudiados se realizó en el rango del infrarrojo cercano (NIR), fijándose una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 5 barridos para cada espectro. Los espectros se recogieron en función del tiempo mediante un programa elaborado en el Departamento de Materiales e Ingeniería Química de la universidad Carlos III. En las medidas se empleó como blanco el espectro de los vidrios sin mezcla reactiva.

Para exponer la muestra de resina epoxi al espectrógrafo preparamos una probeta que contenga el compuesto. Para elaborar la probeta cortamos cuatro capas de teflón de aproximadamente 20x15 mm. Una vez pegadas se troquela un agujero en el centro, en el que más tarde se alojará la muestra. Se preparan dos láminas de vidrio de iguales dimensiones al teflón y se pega este a una de ellas, quedando entonces el hueco listo para recibir la muestra. En el momento de realizar las mediciones primero se tomó como referencia el espectro de los vidrios sin mezcla reactiva.



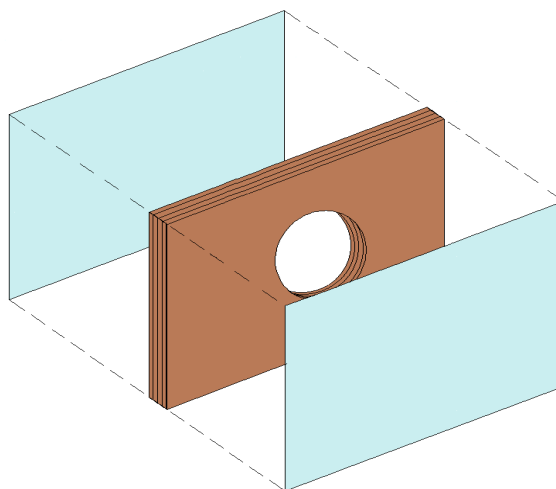


Figura 3.4. Esquema de la probeta porta-muestras

La reacción de curado se realizó a 55, 60, 65 y 70 °C utilizando un horno SPECAC acoplado al equipo, con un controlador de temperatura con una resolución de  $\pm 1$  °C. Para ello se introdujo la muestra depositada en la probeta en el hueco cilíndrico del horno, colocando el conjunto entre dos anillos de acero que sujetan la muestra y favorecen la termostatación de todo el sistema y el conjunto se sujeta mediante un cilindro roscado y hueco que encaja adecuadamente en la cavidad del horno. A continuación se programa el tiempo de recolección de los espectros y finalmente estos se obtienen en función del tiempo, a cada temperatura de curado. Pasadas tres horas, coincidentes con el barrido número 43, se aumenta la temperatura hasta los 150 °C para realizar el postcurado y una vez que el horno alcanza los 150 °C se continúa recogiendo espectros durante una hora.

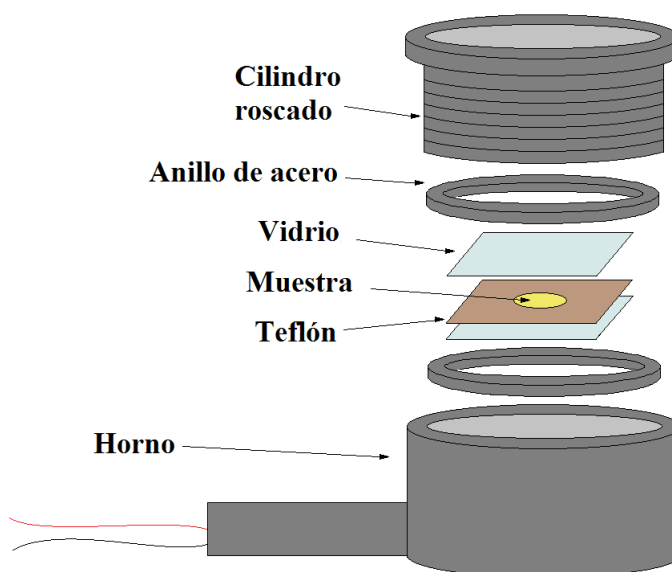


Figura 3.5. Disposición de la muestra en el horno para realizar el curado y la toma de medidas FTIR

## **CAPÍTULO 4. Resultados y discusión**

---

## **4. Resultados y discusión**

### **4.1. Sistema epoxi**

Se realizó una primera serie de experimentos con el sistema epoxi sin refuerzo. El sistema queda entonces conformado por la resina epoxi DGEBA y la amina DAB.

Para que la reacción fuera completa, se calculó estequiométricamente la proporción entre la resina y la amina. La reacción debe ser tal que todos los grupos reactivos de ambos componentes reaccionen entre sí. Para ello calculamos el peso equivalente del DGEBA y del DAB:

El DGEBA tiene dos grupos reactivos por lo que su peso equivalente será su peso molecular dividido entre el número de grupos reactivos:

$$P_{eq}(DGEBA) = \frac{M(DGEBA)}{2} = \frac{348}{2} = 174 \text{ g/eq} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

De igual manera la DAB tiene cuatro grupos reactivos siendo su peso equivalente:

$$P_{eq}(DAB) = \frac{M(DAB)}{4} = \frac{88,15}{4} = 22,037 \text{ g/eq} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Así la relación entre la resina epoxi y la amina debe ser:

$$\text{Ratio} \frac{EPOXI}{AMINA} = \frac{174 \text{ g/eq}}{22,037 \text{ g/eq}} = 7,8956 \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Para realizar las muestras se pesó inicialmente una cantidad de DGEBA y se calculó a partir de esta medida la proporción de amina necesaria para que la reacción fuera completa.

Las muestras resultantes fueron sometidas a diferentes temperaturas de curado, siendo controlado el proceso por espectroscopia infrarroja. El curado se realizó en dos etapas,

siendo iniciado a 55, 60, 65 y 70 °C respectivamente, temperaturas que se conservaron durante tres horas. Transcurrido ese periodo se aumentó la temperatura hasta los 150 °C durante 1 hora para asegurar que el sistema había alcanzado su máxima temperatura de transición vítrea.

En la Figura 4.1, como ejemplo, se representa la evolución del espectro FTNIR a 55° C de la mezcla reactiva de DGEBA-DAB sin caolín. Para el resto de temperaturas y los demás sistemas en estudio se obtuvieron resultados similares.

Se observa claramente la desaparición de las bandas con centro en 4.530 y 4.942  $\text{cm}^{-1}$  que generalmente son asignados a la combinación de los modos de estiramiento y flexión del grupo epoxi y el N-H en aminas primarias, respectivamente.

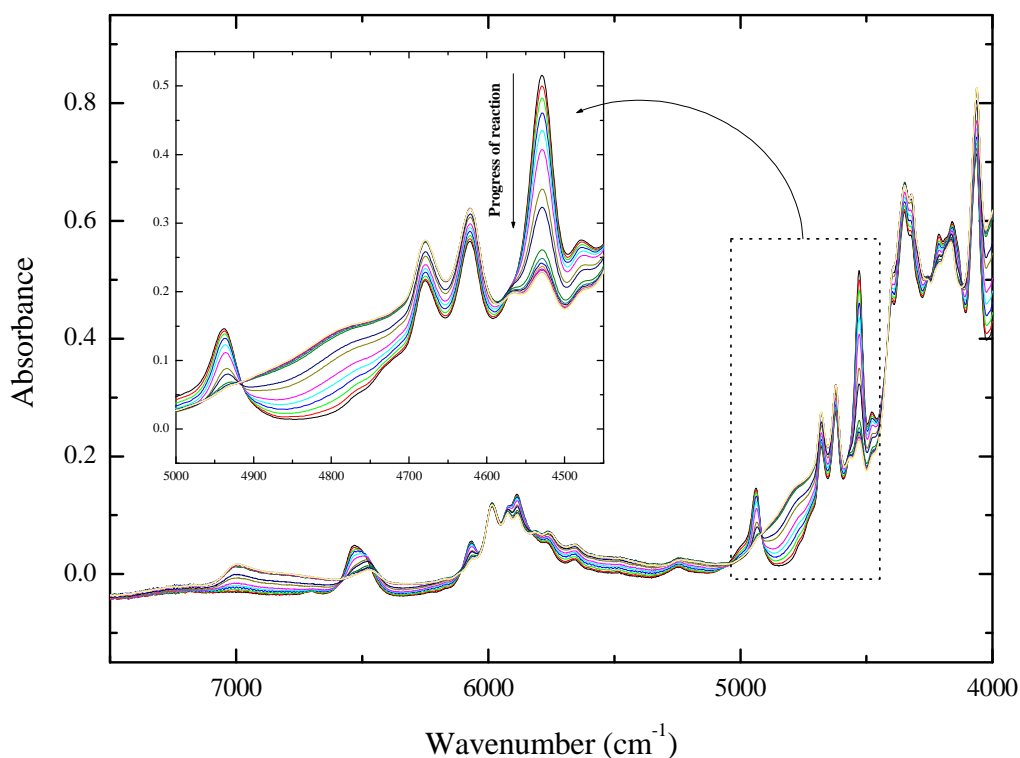


Figura 4.1. Evolución del espectro FTNIR a 55° C de la mezcla reactiva de DGEBA-DAB sin caolín.

El alcance de la reacción de curado se calculó en términos de la conversión de los grupos epoxi,  $\alpha_{\text{IR}}$ , utilizando la Ecuación 4.4:

$$\alpha_{epoxi} = \frac{A_{E,O} / A_{R,O} - A_{E,t} / A_{R,t}}{A_{E,O} / A_{R,O}} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

donde  $A_{E,O}$  y  $A_{R,O}$  se refieren a las áreas iniciales (a tiempo de curado,  $t = 0$ ) de la epoxi y las bandas de referencia, respectivamente, y  $A_{E,t}$  y  $A_{R,t}$  se refieren a sus valores correspondientes de un determinado tiempo de curado  $t$ .

En este caso, el área de la banda centrada a  $4.530 \text{ cm}^{-1}$  se utilizaba para controlar la desaparición de los grupos epoxi, mientras que se utilizó como referencia la banda en  $4.623 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de alargamiento C-H del anillo de benceno.

La Figura 4.2 muestra los tramos a diferentes temperaturas del grupo de conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las distintas temperaturas de curado (55, 60, 65 y  $70^\circ\text{C}$ ). Como se puede observar la reacción crece linealmente durante un periodo de tiempo comprendido entre los 25 y los 50 minutos, hasta alcanzar valores entre el 0,8 y 0,9 siendo las concentraciones más altas y estabilizándose en menos tiempo cuanto mayor era la temperatura de curado. A las tres horas se aumenta la temperatura para realizar el postcurado a  $150^\circ\text{C}$  y el proceso de conversión epoxi se completa rápidamente.

Por otra parte, los perfiles sigmoides obtenidos son característicos de estas reacciones de reticulación diepoxy-diamina. Esta forma normalmente indica tres pasos durante la reacción de curado: (i) el principio de la reacción, (ii) el auto-proceso de aceleración debido a un aumento de la concentración local de los grupos hidroxilo que tienen un efecto catalizador sobre la reacción de curado, y (iii) la etapa de difusión controlada, en el que la movilidad de los grupos de reacción es muy limitada y la velocidad de reacción tiende a cero [24].

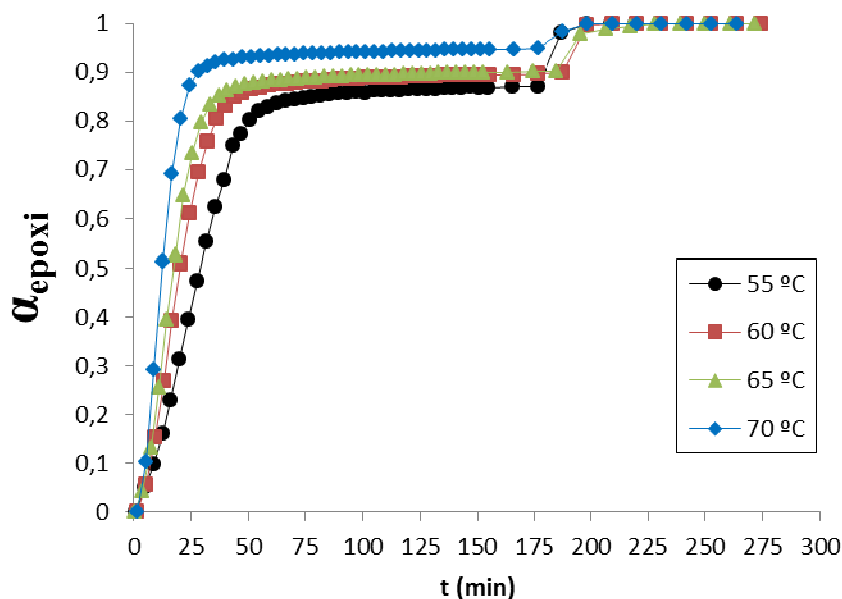


Figura 4.2. Conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Así mismo, se calculó la variación de la concentración de epoxi y de los grupos amino primario, secundario y terciario en diferentes tiempos de curado. Se puede obtener una conversión en términos de grupos amino primarios ( $\beta$ ) también a partir de los datos experimentales FTNIR utilizando la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{A_{A,O} / A_{R,O} - A_{A,t} / A_{R,t}}{A_{A,O} / A_{R,O}} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

donde  $A_{A,0}$  y  $A_{A,T}$  son las áreas integradas del grupo amino primario en el inicio de la reacción de polimerización y en un momento dado,  $t$ , respectivamente, mientras que  $A_{R,0}$  y  $A_{R,T}$  corresponden a la banda de referencia ya definida para la conversión del grupo epoxi.

En la Figura 4.3 vemos los tramos a diferentes temperaturas del grupo de conversión amino primario ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB. Podemos observar como la conversión de los grupos amino se completa al poco tiempo de haberse iniciado la reacción, en un periodo de tiempo que varía de los 25 a los 50 minutos, completándose antes la conversión cuanto mayor era la temperatura de curado.

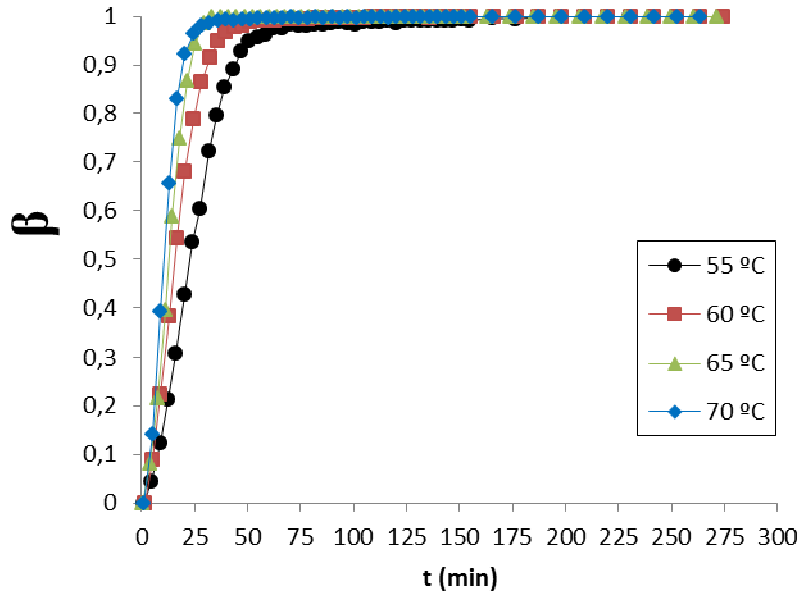


Figura 4.3. Conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Por lo tanto, la concentración del epoxi,  $[E]$  y el grupo amino primario,  $[A]$ , se pueden calcular directamente con  $\alpha$  y  $\beta$ , teniendo en cuenta la concentración inicial de epoxi y amina primaria ( $[E]_0$  y  $[A]_0$ , respectivamente) calculadas de la siguiente manera:

$$[E]_0 = \frac{\left( \frac{m(DGEBA)}{M(DGEBA)} \right)}{\text{masa total}} \quad [mol \cdot kg^{-1}] \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

$$[A]_0 = \frac{\left( \frac{m(DAB)}{M(DAB)} \right)}{\text{masa total}} \quad [mol \cdot kg^{-1}] \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

Siendo  $m(DGEBA)$  y  $m(DAB)$  las masas iniciales de epoxi y amina y con el peso molecular del epoxi y la amina  $M(DGEBA)$  y  $M(DAB)$ , respectivamente podremos calcular  $[E]$  y  $[A]$  (en  $mol \cdot kg^{-1}$ ) en cualquier instante de tiempo según las ecuaciones:

$$[E] = [E]_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

$$[A] = [A]_0 \cdot (1 - \beta) \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

En la Figura 4.4 representamos la concentración de epoxi de las muestras a diferentes temperaturas. Podemos observar que la concentración de epoxi disminuye rápidamente tras el inicio de la reacción hasta alcanzar una baja concentración comprendida entre 0'4 mol/kg para una menor temperatura de curado y los 0,15 mol/kg alcanzados para la mayor temperatura de curado, estabilizándose la reacción entre los 50 y los 60 minutos.

La concentración de epoxi disminuye casi imperceptiblemente hasta que se aumentó la temperatura de curado a 150 °C para realizar el postcurado, momento en el cual la concentración se reduce a cero rápidamente para todas las muestras.

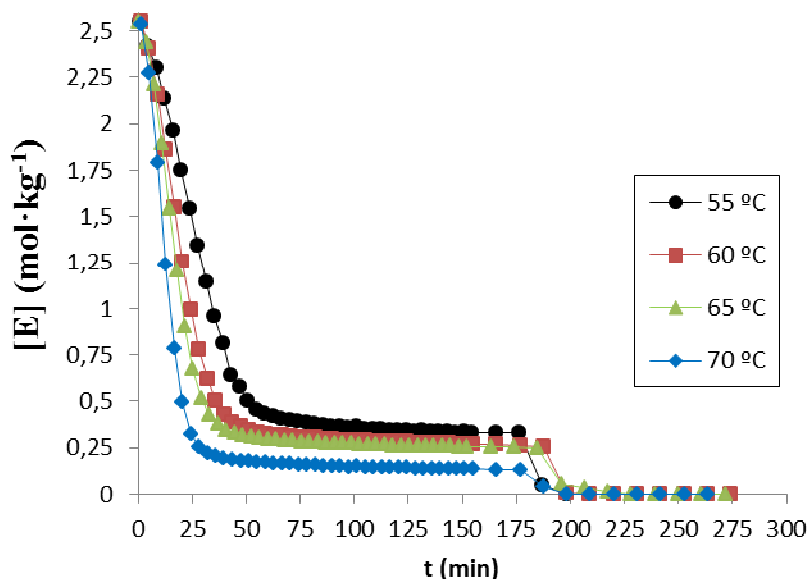


Figura 4.4. Variación de la concentración de epoxi [E] (en mol·kg<sup>-1</sup>) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).

De igual manera, en la Figura 4.5 podemos ver la evolución de la concentración de amina primaria [A<sub>1</sub>] en las muestras tratadas correspondientes al sistema DGEBA-DAB a diferentes temperaturas. En este caso la amina primaria disminuye rápidamente, tal y como nos indicaba el comportamiento del grupo de conversión amino primario β. Transcurrido un tiempo entre los 30 y los 60 minutos, se alcanzan concentraciones muy bajas que se mantienen prácticamente estables. Trascurridas las tres horas del primer proceso de curado quedan pequeñas concentraciones que desaparecen al aumentar la temperatura a 150 °C en el postcurado. De nuevo vemos cómo las muestras sometidas a mayores temperaturas de curado reaccionan más rápidamente y la concentración de amina primaria [A<sub>1</sub>] se reduce en menos tiempo.



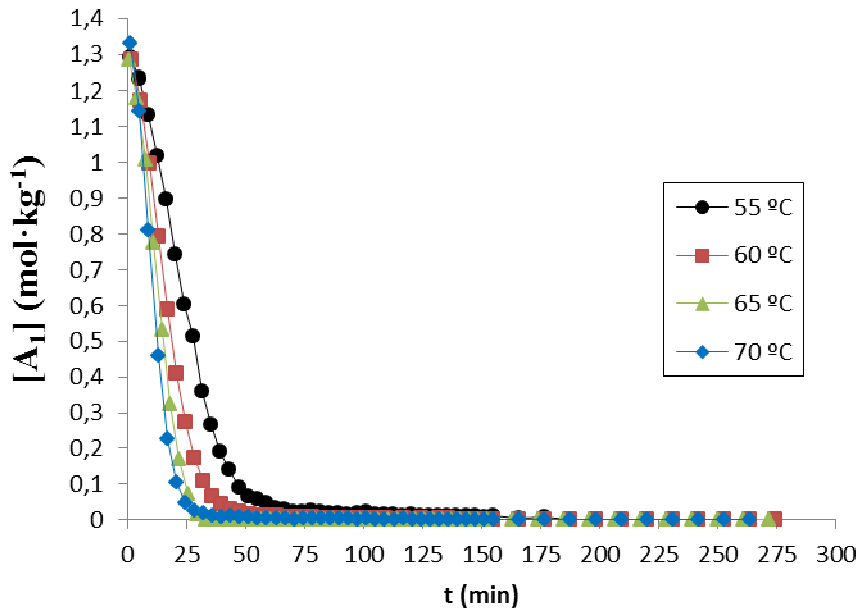


Figura 4.5. Variación de la concentración de amina primaria  $[A_1]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).

Las concentraciones de las aminas secundarias  $[A_2]$  y terciarias  $[A_3]$  se determinan para cualquier instante de tiempo a partir de los balances de masa, usando las siguientes ecuaciones:

$$[A_2] = [E]_0 \cdot (\beta - \alpha) \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

$$[A_3] = [E]_0 \cdot (\alpha - \beta/2) \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

En la Figura 4.6 se muestra el comportamiento de la concentración de la amina secundaria  $[A_2]$  para las diferentes muestras a todas las temperaturas de estudio. Se puede apreciar que tras el inicio de la reacción se forma un elevado número de aminas secundarias, alcanzándose el máximo entre los 25 y 50 minutos que coincide con el tiempo en el que se completa la conversión de los grupos amino primario (Véase figura 4.3). Los valores máximos varían entre 0,56 y 0,35  $\text{mol/kg}$  e irán disminuyendo lentamente según avanza el proceso de curado. Vemos cómo la temperatura de curado influye en el valor de tiempo en el que se alcanza la concentración máxima de amina secundaria, que disminuye con la temperatura de curado. También se aprecia que la concentración de amina secundaria disminuye muy lentamente a partir de los 50 minutos y prácticamente se mantiene así hasta los 175 minutos. A partir de ese instante,

la concentración de amina secundaria disminuye bruscamente y cae a cero prácticamente. Esta caída brusca de la concentración de amina secundaria coincide con el inicio del ciclo de post-curado (Véase figura 4.2). Esto significa que al subir la temperatura aumenta la movilidad del sistema y permite la reacción de las aminas secundarias y su conversión en aminas terciarias.

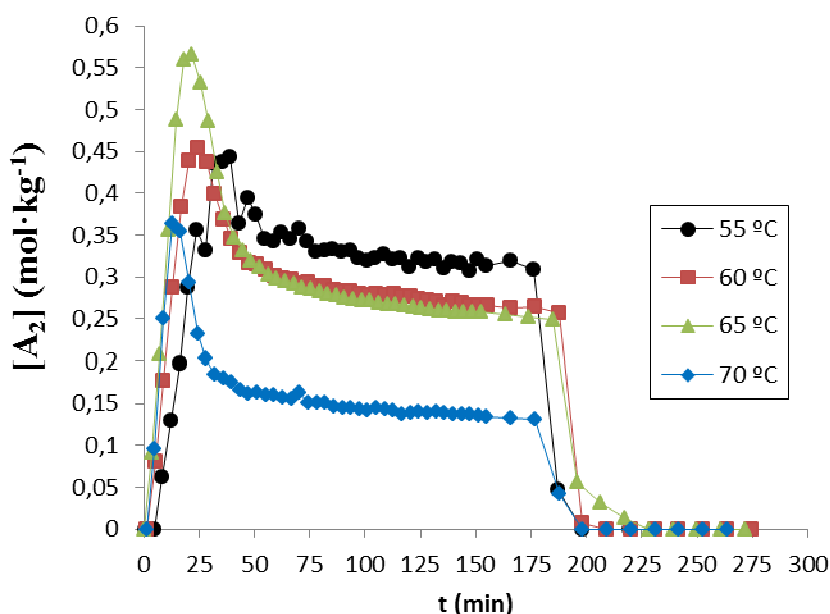


Figura 4.6. Variación de la concentración de amina secundaria,  $[A_2]$  (en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).

En la Figura 4.7 se representa la evolución de la amina terciaria  $[A_3]$  en función del tiempo de curado a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C). En este caso la cantidad de amina que se genera tras el inicio de la reacción crece hasta alcanzar un valor estable a partir de los 25 a 60 minutos dependiendo de la temperatura. La concentración de amina terciaria alcanzada en el primer proceso de curado varía entre 0,9 y 1,1 mol/kg siendo mayores las concentraciones cuanto mayor es la temperatura de curado. Tras realizar el postcurado a 150°C la cantidad de amina terciaria aumenta en todas las muestras hasta alcanzar valores en torno a los 1,27 mol/kg. Esto significa que en todos los casos, independientemente de la temperatura de curado, tras el postcurado la reacción de polimerización se completa en todos los casos.

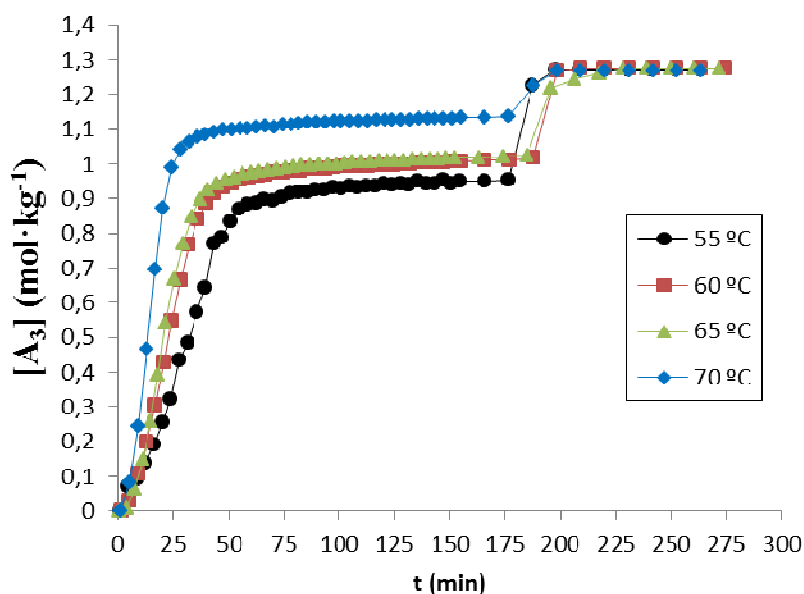


Figura 4.7. Variación de la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  (en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema DGEBA-DAB a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).

#### **4.2. Sistema epoxi reforzado con caolín**

Tras los experimentos con el sistema epoxi sin refuerzo, se realizó un segundo grupo de muestras rellenas con caolín. El objetivo en este caso es evaluar si el refuerzo afecta a la reacción de polimerización de la matriz polimérica.

En este caso la preparación de las muestras se realizó de manera que el caolín suponga un 10% de la masa de la composición final. Una vez mezclado el DGEBA con el caolín se sometió la muestra a agitación magnética durante 2 horas a 50 °C, a continuación se expuso a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos y se desgasificó al vacío durante 2 horas a 45 °C. Tras dejar enfriar la muestra durante 20 minutos se añadió la cantidad calculada de amina para completar la reacción y comenzó el proceso de curado. Al igual que en los otros casos se realizó a diferentes temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C) realizando un postcurado a 150 °C durante 1 hora.

El seguimiento de la evolución de las muestras se realizó mediante los espectros FTNIR al igual que en los anteriores experimentos. El avance de la reacción de curado se calculó en términos de la conversión de los grupos epoxi,  $\alpha_{\text{epoxi}}$ , utilizando la Ecuación 4.4.

La Figura 4.8 muestra el grupo de conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema reforzado con caolín a diferentes temperaturas. Vemos como la conversión crece durante un periodo comprendido entre los 25 y los 60 minutos dependiendo de las temperaturas de curado, alcanzando valores entre 0,75 y 0,83 mol/kg. Se observa un comportamiento similar al de los otros experimentos pero con una conversión antes del postcurado ligeramente inferior al sistema epoxi sin refuerzo. Con el refuerzo de caolín se alcanza una conversión media de 0,82 mol/kg mientras que el sistema epoxi sin refuerzo alcanzaba una conversión de 0,9 mol/kg antes del postcurado. Tras elevar la temperatura a 150 °C para realizar el postcurado el proceso de conversión epoxi vuelve a aumentar hasta estabilizarse finalmente en torno a 0,93 mol/kg.

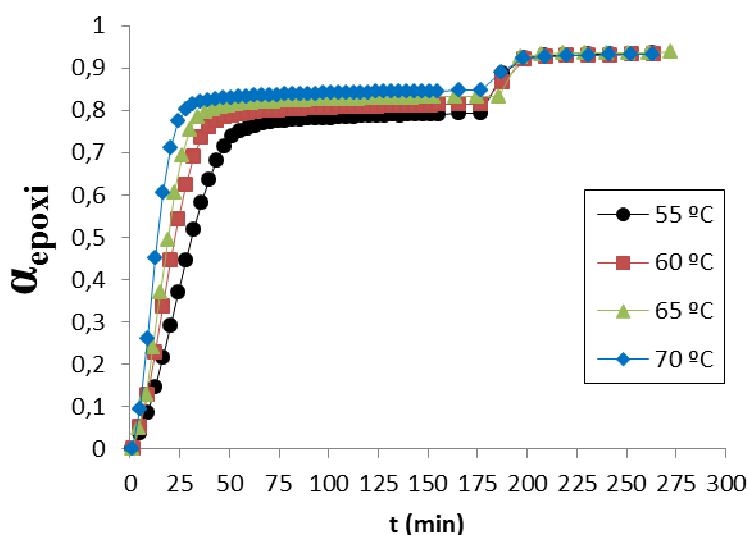


Figura 4.8. Conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

El resultado obtenido para la muestra reforzada con caolín mostró que, aunque muy alta, la conversión no se completó, alcanzando el 0,93 mol/kg para todas las muestras. Este hecho queda corroborado por estudios anteriores [24].

Una posible explicación de este resultado puede hacerse atendiendo a las características de la superficie del refuerzo. Es bien sabido que las características de la superficie del refuerzo pueden afectar al proceso de curado de sistemas poliméricos como los basados en la reacción entre un diepoxi y una diamina. De hecho, la presencia de grupos hidroxilo en el refuerzo puede desactivar los grupos amina del componente

endurecedor. En particular, un elevado número de grupos hidroxilo surgidos del refuerzo, como sucede con el caolín, podría desactivar los grupos amino reactivos a través de la obtención de una mezcla fuera de estequiometría debida a una protonación, que evitaría la conversión completa del grupo epoxi, lo que parece ocurrir para la muestra con caolín.

A continuación, calculamos la variación de la concentración de epoxi [E] y de los grupos amino [A] primario, secundario y terciario en diferentes tiempos de curado. Como en los casos anteriores, se puede obtener una conversión en términos de grupos amino primarios ( $\beta$ ) también a partir de los datos experimentales FTNIR utilizando la Ecuación 4.5

En la Figura 4.9 vemos los tramos a diferentes temperaturas del grupo de conversión amino primario ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado del sistema reforzado con caolín. Podemos observar como la conversión de los grupos amino se completa al poco tiempo de haberse iniciado la reacción. El proceso de conversión crece de manera lineal hasta los 24 minutos, momento en el que la primera de las muestras, la de mayor temperatura de curado, completa la conversión. En los siguientes minutos el resto de muestras también completa la conversión sin necesidad de alcanzar al postcurado.

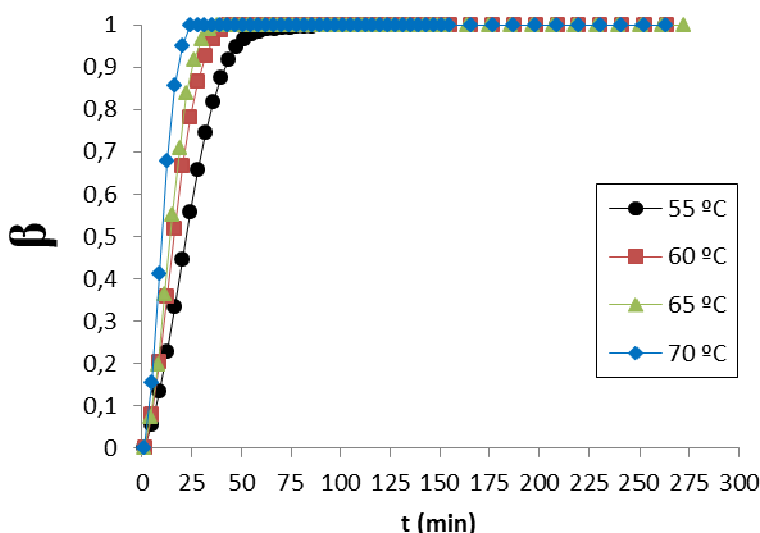


Figura 4.9. Conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Al igual que en los apartados anteriores, la concentración del epoxi,  $[E]$  y el grupo amino primario,  $[A]$ , se pueden calcular directamente con  $\alpha$  y  $\beta$ , teniendo en cuenta la concentración inicial de epoxi y amina primaria ( $[E]_0$  y  $[A]_0$ , respectivamente) utilizando las Ecuaciones 4.6 y 4.7.

A partir de  $[E]_0$  y  $[A]_0$  (obtenidas con la ecuaciones 4.6 y 4.7) podemos calcular la concentración de grupos epoxi y amino primario en cada instante de tiempo con las Ecuaciones 4.8 y 4.9.

En la Figura 4.10 se representa la concentración de epoxi de las muestras a diferentes temperaturas. Se puede observar que la concentración de epoxi disminuye rápidamente tras el inicio de la reacción hasta alcanzar, entre los 25 y los 60 minutos, una concentración que varía en un rango entre 0,6 y 0,4 mol/kg, dependiendo de la temperatura de curado, siendo mayor cuanto menor es la temperatura a la que se somete la muestra. El proceso se mantiene prácticamente constante hasta que se realiza el proceso de postcurado. Una vez aumentada la temperatura hasta los 150 °C, la reacción continúa pero la concentración de epoxi no llega a ser cero como en los casos anteriores. Al no haberse completado el proceso de conversión epoxi obtenemos una concentración final en torno a 0,17 mol/kg para todas las muestras. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que se alcance un grado de conversión en términos de reacción de grupos epoxi ( $\alpha_{\text{epoxi}}$ ) inferior a 1.

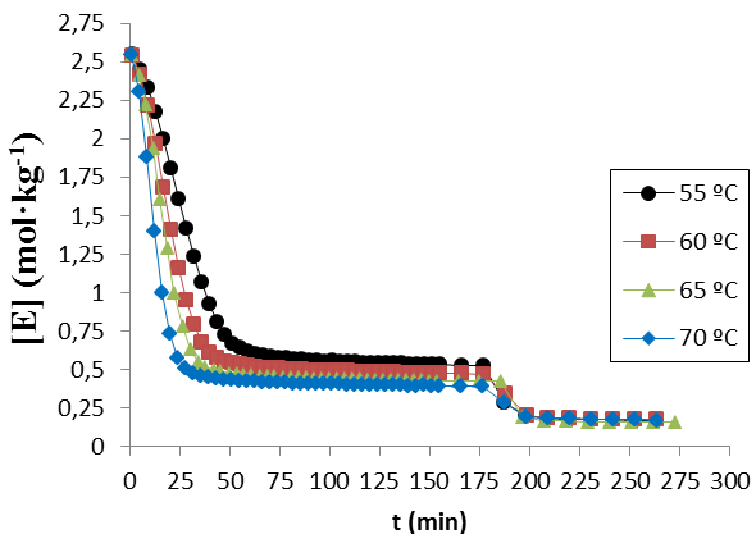


Figura 4.10. Variación de la concentración de epoxi  $[E]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

De igual manera, en la Figura 4.11 se observa la evolución de la concentración de amina primaria en las muestras tratadas a diferentes temperaturas. En este caso la amina primaria completa la reacción mucho antes de llegar al postcurado, en tiempos comprendidos entre los 25 y los 50 minutos, tal y como nos indicaba el comportamiento del grupo de conversión amino primario  $\beta$ . Vemos que la muestra sometida a 70 °C completa antes la reacción mientras que la muestra sometida a 55 °C mantiene unos valores mínimos durante más tiempo ya que esa menor temperatura de curado ralentiza la reacción química.

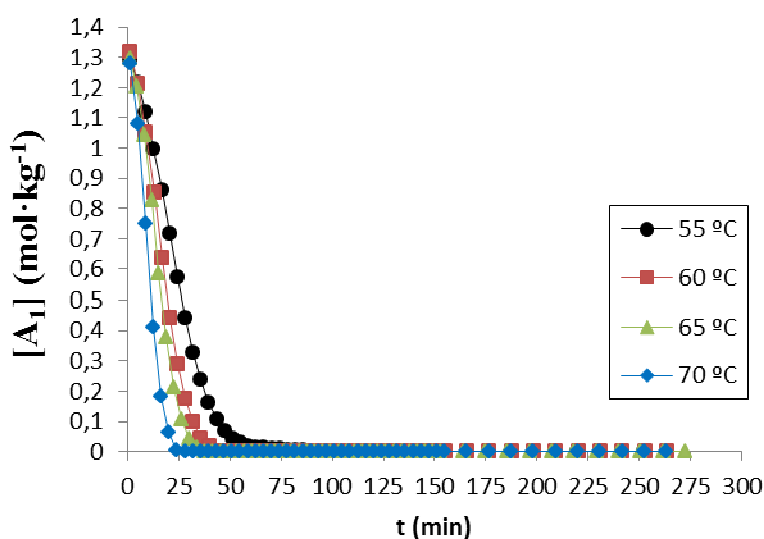


Figura 4.11. Variación de la concentración de amina primaria  $[A_1]$  (en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Las concentraciones de las aminas secundarias  $[A_2]$  y terciarias  $[A_3]$  se determinan a partir de los balances de masa, usando las Ecuaciones 4.10 y 4.11

En la Figura 4.12 se muestra el comportamiento de la concentración de la amina secundaria  $[A_2]$  para las diferentes muestras. Se puede apreciar que tras el inicio de la reacción se forma un elevado número de aminas secundarias, alcanzándose valores máximos entre los 16 y 35 minutos.

Los valores máximos varían en torno a 0,6 mol/kg e irán disminuyendo lentamente según avanza el proceso de curado. De nuevo vemos cómo la temperatura de curado influye en el valor de tiempo en el que se alcanza la concentración máxima de amina secundaria, que disminuye con la temperatura de curado. También se aprecia que la concentración de amina secundaria disminuye muy lentamente a partir de los 50

minutos y prácticamente se mantiene así hasta los 175 minutos. A partir de ese instante, la concentración de amina secundaria disminuye bruscamente y cae hasta valores en torno a 0,17 mol/kg. Esta caída brusca de la concentración de amina secundaria coincide con el inicio del ciclo de post-curado, pues al subir la temperatura aumenta la movilidad del sistema y permite la reacción de las aminas secundarias y su conversión en aminas terciarias.

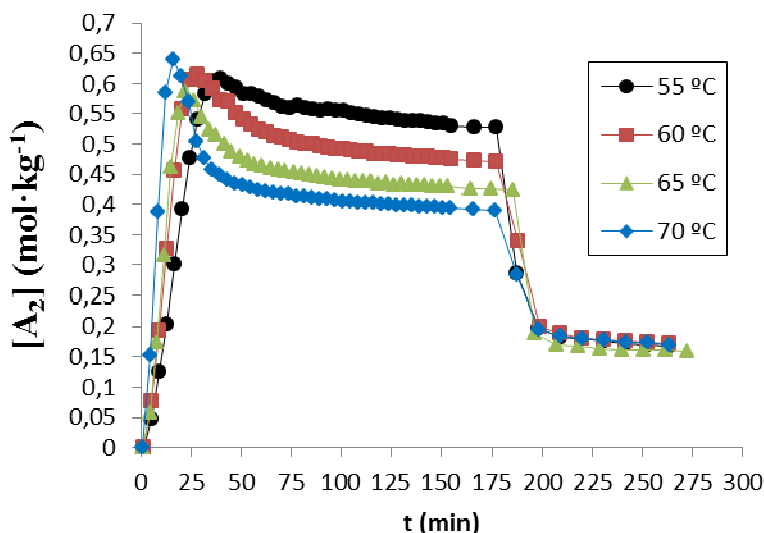


Figura 4.12. Variación de la concentración de amina secundaria,  $[A_2]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

En la Figura 4.13 se representa la evolución de la amina terciaria. En este caso la cantidad de amina que se genera tras el inicio de la reacción crece hasta alcanzar un valor estable que varía entre 0,7 y 0,85 mol/kg dependiendo de la temperatura de curado, cuanto mayor es la temperatura se alcanzan mayores concentraciones y más rápidamente. La concentración de amina terciaria de las muestras aumentará tras el postcurado hasta alcanzar un valor final constante en torno a 1,1 mol/kg para todas las muestras. Si se compara este valor con el valor final obtenido para el sistema epoxi puro 1,27 mol/kg (Véase figura 4.7) se observa que la concentración final de aminas terciarias en el sistema con caolín es menor, consistente con el menor grado de conversión alcanzado en el sistema con caolín.



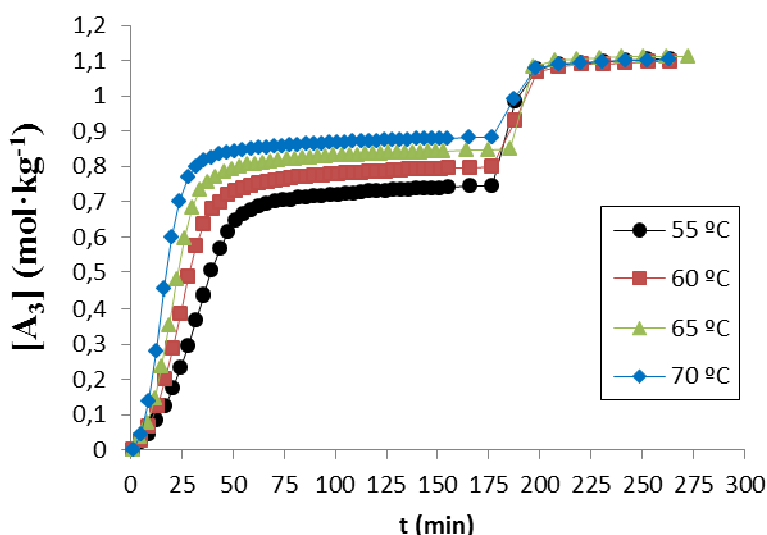


Figura 4.13. Variación de la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  (en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema con caolín a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

### **4.3. Sistema epoxi reforzado con fibra de vidrio**

El tercer caso que se estudiará será el sistema epoxi reforzado con fibra de vidrio. La preparación de las muestras se realizó de la misma manera que en los experimentos sin refuerzos, añadiendo las fibras de vidrio justo en el instante después de mezclar la resina epoxi con la amina. El seguimiento de la evolución de las muestras se realizó mediante los espectros FTNIR al igual que el capítulo anterior. El alcance de la reacción de curado se calculó en términos de la conversión de los grupos epoxi,  $\alpha_{IR}$ , utilizando la Ecuación 4.4.

La Figura 4.14 muestra los tramos a diferentes temperaturas del grupo de conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema reforzado con fibra de vidrio. Podemos observar un comportamiento similar al de los grupos epoxi sin refuerzo pero con una conversión antes del postcurado ligeramente inferior. Con el refuerzo de fibra de vidrio se alcanzan conversiones que oscilan entre 0,77 y 0,92  $\text{mol/kg}$ , siendo más altas cuanto mayor es la temperatura de curado. Vemos que el grado de conversión alcanzado antes del post-curado con un refuerzo de fibra de vidrio es ligeramente inferior (entre 0'02 y 0'03 de media) a los resultados obtenidos con el epoxi sin refuerzos. En este caso y al igual que en el sistema epoxi la conversión se completa en

el proceso de post-curado, que se inicia una vez transcurridas 3 horas aumentándose la temperatura a 150 °C.

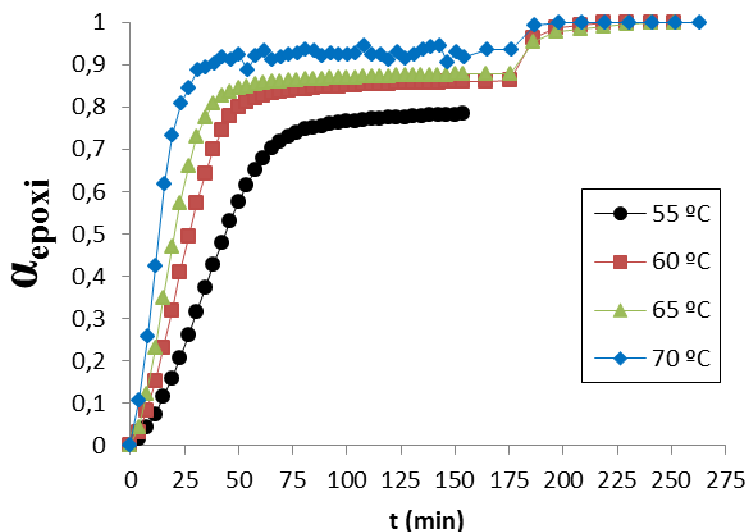


Figura 4.14. Conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado del sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Así mismo, se calculó la variación de la concentración de epoxi [E] y de los grupos amino [A] primario, secundario y terciario en diferentes tiempos de curado. Como en el caso de los grupos epoxi, se puede obtener una conversión en términos de grupos amino primarios ( $\beta$ ) también a partir de los datos experimentales FTNIR utilizando la Ecuación 4.5.

En la Figura 4.15 vemos los tramos a diferentes temperaturas del grupo de conversión amino primario ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado del sistema reforzado con fibra de vidrio. Podemos observar como la conversión de los grupos amino se completa sin necesidad de alcanzar el postcurado. Vemos como las muestras sometidas a mayores temperaturas de curado completan más rápidamente la conversión en tiempos entre los 40 y los 50 minutos, mientras que la muestra sometida a menor temperatura de curado (55 °C) tarda más en completar la conversión, alcanzando valores cercanos a 1 pasados 90 minutos pero no completa la conversión hasta pasadas más de dos horas.

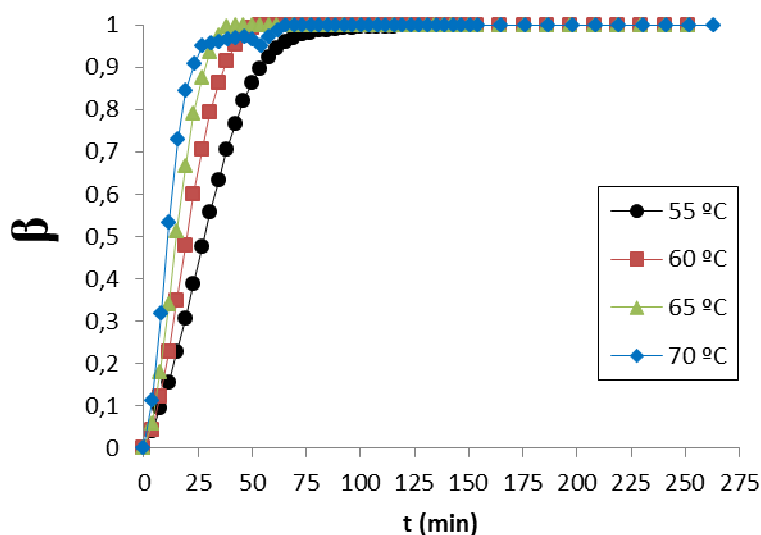


Figura 4.15. Conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo para el sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Al igual que en el apartado anterior, la concentración del epoxi,  $[E]$  y el grupo amino primario,  $[A]$ , se pueden calcular directamente con  $\alpha$  y  $\beta$ , teniendo en cuenta la concentración inicial de epoxi y amina primaria ( $[E]_0$  y  $[A]_0$ , respectivamente) utilizando las Ecuaciones 4.6 y 4.7.

A partir de  $[E]_0$  y  $[A]_0$  podemos calcular la concentración del epoxi y el grupo amino primario para cualquier instante de tiempo con las Ecuaciones 4.8 y 4.9.

En la Figura 4.16 representamos la concentración de epoxi  $[E]$  de las muestras a diferentes temperaturas. Podemos observar que la concentración de epoxi disminuye rápidamente tras el inicio de la reacción hasta alcanzar una baja concentración que se mantiene prácticamente constante en valores entre 0,6 y 0,2 mol/kg, siendo mayores las concentraciones en las muestras sometidas a menores temperaturas. Vemos de nuevo que la reacción de la muestra a mayor temperatura se estabiliza pasados unos 30 minutos, mientras que la muestra a menor temperatura no se estabiliza hasta pasados al menos 80 minutos. Tras aumentar la temperatura hasta los 150 °C, se completa la reacción y la concentración de epoxi llega a cero.

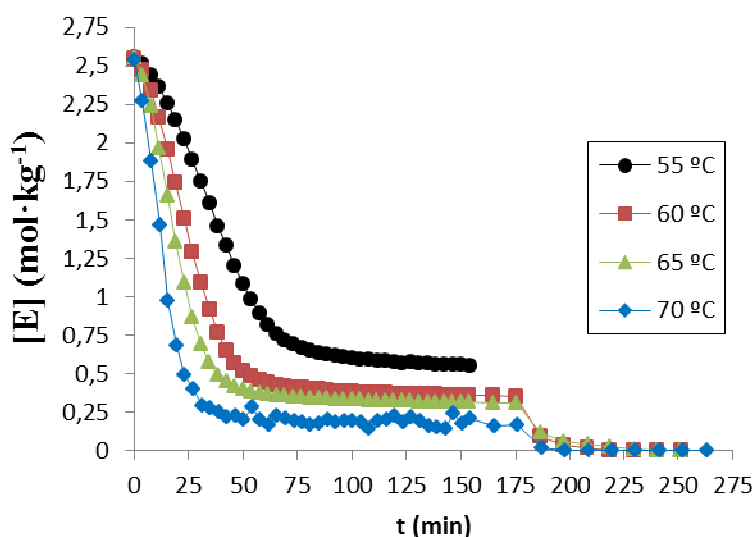


Figura 4.16. Variación de la concentración de epoxi [E] (en mol·kg<sup>-1</sup>) en función del tiempo de curado del sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

De igual manera, en la Figura 4.17 podemos ver la evolución de la concentración de amina primaria [A<sub>1</sub>] en las muestras tratadas a diferentes temperaturas. En este caso la amina primaria completa la reacción mucho antes de llegar al postcurado, tal y como nos indicaba el comportamiento del grupo de conversión amino primario β.

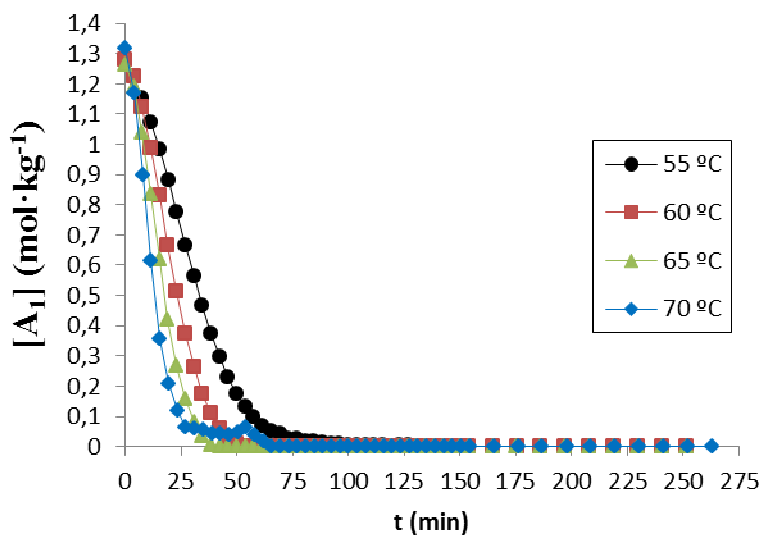


Figura 4.17. Variación de la concentración de amina primaria [A<sub>1</sub>] (en mol·kg<sup>-1</sup>) en función del tiempo de curado del sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

Las concentraciones de las aminas secundarias  $[A_2]$  y terciarias  $[A_3]$  se determinan para cualquier instante de tiempo a partir de los balances de masa, usando las Ecuaciones 4.10 y 4.11.

En la Figura 4.18 se muestra el comportamiento de la concentración de la amina secundaria  $[A_2]$  para las diferentes muestras. Se puede apreciar que tras el inicio de la reacción se forma un elevado número de aminas secundarias que irán disminuyendo según avanza el proceso de curado. Pasadas las tres horas del primer proceso de curado aún hay presentes concentraciones considerables de aminas secundarias pero vemos como tras elevar la temperatura a los 150 °C del postcurado estas disminuyen rápidamente.

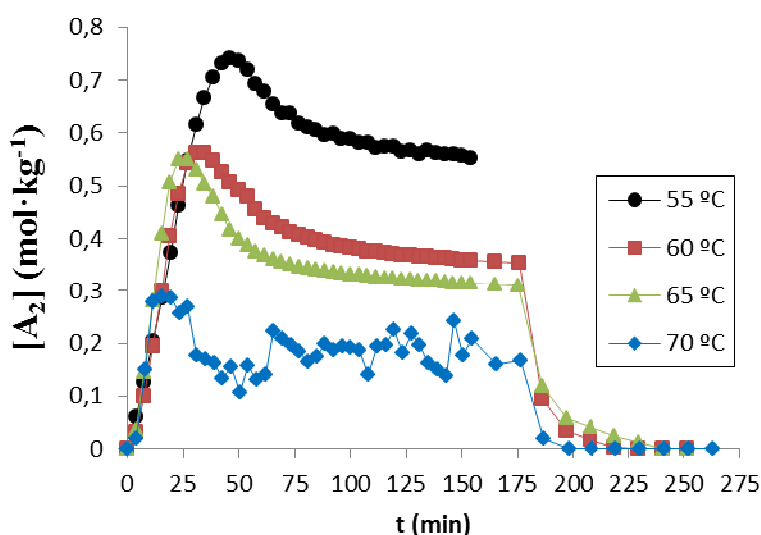


Figura 4.18. Variación de la concentración de amina secundaria,  $[A_2]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), en función del tiempo de curado del sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio (55, 60, 65 y 70 °C).

En la Figura 4.19 se representa la evolución de la amina terciaria  $[A_3]$ . En este caso la cantidad de amina que se genera tras el inicio de la reacción crece hasta alcanzar un valor estable que es mayor cuanto mayor es la temperatura de curado y que aumenta tras el postcurado hasta alcanzar un valor final constante de 1,27 mol/kg. Este valor es similar al obtenido para el sistema epoxi puro (véase figura 4.7), por lo que podríamos decir que el grado de avance de reacción en este sistema es bastante similar al de la matriz epoxídica en ausencia de refuerzo. Se puede concluir por tanto, que en estos experimentos, la presencia del refuerzo de vidrio no modifica significativamente el

avance de la reacción química de la matriz termoestable, efecto que sí es significativo cuando el material de relleno empleado es el caolín (véase figura 4.13).

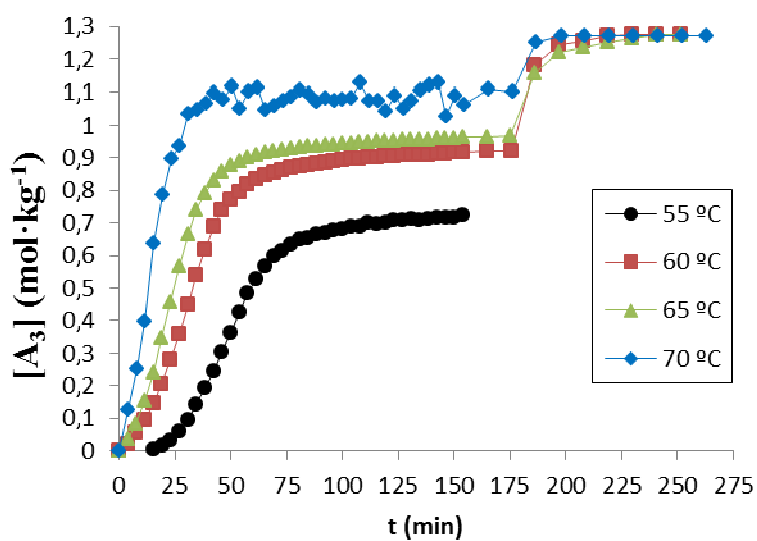


Figura 4.19. Variación de la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado del sistema con fibra de vidrio a las temperaturas de estudio ( $55$ ,  $60$ ,  $65$  y  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### **4.4. Análisis cinético del curado**

El análisis cinético de la reacción de curado de un material termoestable trata de estudiar cómo influye la temperatura y el tiempo de curado en el grado de conversión  $\alpha$ . Para este estudio se ha utilizado el método isoconversional. De manera experimental se descubrió que para temperatura y presión constantes, la expresión de la variación del grado de conversión respecto del tiempo es la siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

Donde  $f(\alpha)$  es una función del grado de conversión y  $k$  la constante de la velocidad de reacción, que depende de la temperatura. Suele considerarse que esta dependencia sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

Donde  $A$  es una constante denominada factor de frecuencia,  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/mol·K) y  $E_a$  es la energía de activación del proceso. Si integramos la ecuación, tomando como condición de contorno que para  $t=0$ ,  $\alpha=0$ :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^t dt \quad (\text{Ecuación 4.14})$$

Si llamamos  $B$  a la integral del primer término de la ecuación anterior y sustituimos  $k$  según la ecuación de Arrhenius obtenemos una expresión del tipo:

$$t = \frac{B}{A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}} \quad (\text{Ecuación 4.15})$$

Finalmente, aplicando logaritmos neperianos obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln t = \ln C + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ecuación 4.16})$$

Donde  $C = \frac{B}{A}$  es una constante de integración. Por tanto, si para cualquier valor del grado de conversión, se representa el valor del logaritmo natural del tiempo en función de la inversa de la temperatura, tendremos una recta cuya pendiente es  $E_a/R$ . Siendo  $R$  un valor constante podremos hallar el valor de la energía de activación.

A continuación detallaremos los pasos seguidos para calcular la energía de activación para el sistema de referencia de epoxi sin refuerzo.

Para realizar los cálculos consideraremos los primeros momentos de la conversión durante los cuales la reacción sigue un comportamiento lineal. Consideramos  $\alpha$  constante y partimos de un valor inicial de 0,2 puesto que para valores inferiores no podemos asegurar una termostatización uniforme del sistema. Consideraremos el proceso hasta valores de  $\alpha = 0,7$ , por encima de los cuales la reacción se estabiliza. Los espectros obtenidos en los experimentos no coincidirán con los valores de  $\alpha$  que queremos estudiar por lo que realizaremos una interpolación entre los dos puntos más cercanos para obtener los datos que necesitamos.

Como ejemplo mostramos la interpolación para obtener el tiempo en el cual se alcanza el grado de conversión  $\alpha = 0,2$  para una temperatura de 55 °C. Partiremos de los datos más cercanos a una conversión  $\alpha = 0,2$  tal y como se muestra en la tabla 4.1.

Tiempo (s)	$\alpha$
744	0,1607
974	0,2292

Tabla 4.1. Grado de conversión en función del tiempo

Representando los puntos como una recta e interpolando obtendremos el valor del tiempo para  $\alpha = 0,2$



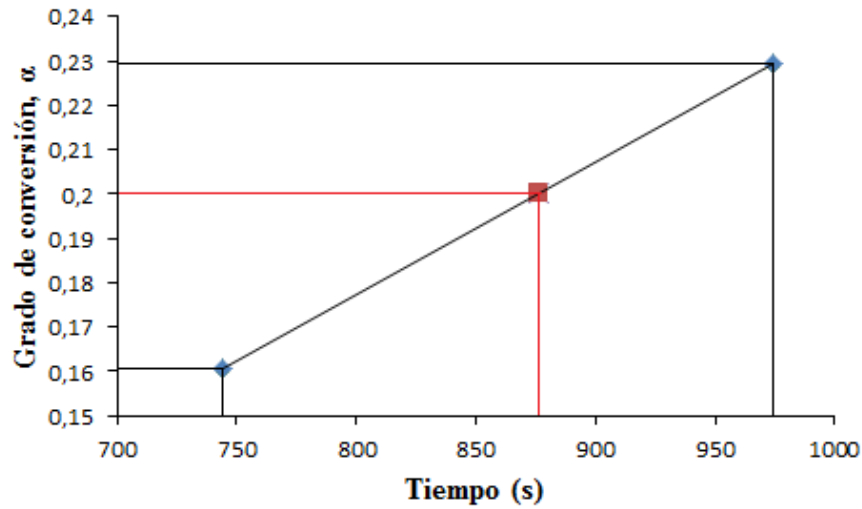


Figura 4.20. Ejemplo de interpolación para la obtención del tiempo para un grado de conversión  $\alpha = 0,2$

Interpolando se obtiene que el tiempo para un grado de conversión  $\alpha = 0,2$  es  $t = 876$  s

Repitiendo este proceso para todos los valores de  $\alpha$  y para todas las temperaturas estudiadas obtenemos los siguientes valores de tiempo.

Conversión ( $\alpha$ )	Tiempo (s)			
	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C
0,2	876	639	564	426
0,3	1.170	834	728	547
0,4	1.453	1.025	880	651
0,5	1.746	1.221	1.044	756
0,6	2.055	1.445	1.213	883
0,7	2.427	1.724	1.436	1.013

Tabla 4.2. Tabla de tiempos para los distintos grados de conversión  $\alpha$  del sistema epoxi (DGEBA-DAB) a las distintas temperaturas de curado (55, 60, 65 y 70 °C)

Una vez obtenidos los tiempos relativos a cada grado de conversión, representamos la relación entre el logaritmo neperiano del tiempo y el inverso de la temperatura, expresada en grados Kelvin. Ejemplificaremos el proceso de nuevo con los valores obtenidos para un grado de conversión  $\alpha = 0,2$ .

$\ln(t)$	$1000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
6,77536609	3,047387
6,45990445	3,001651
6,33505425	2,957267
6,05443935	2,914177

Tabla 4.3. Valores del logaritmo neperiano del tiempo y de la inversa de la temperatura del sistema epoxi sin refuerzo para un grado de conversión  $\alpha = 0,2$

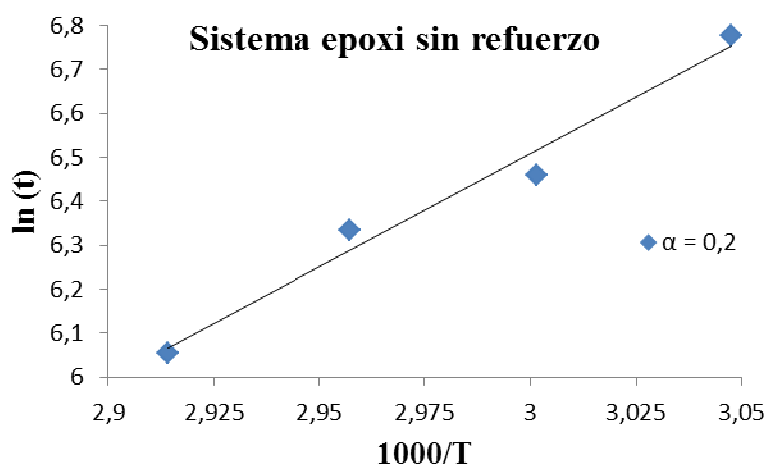


Figura 4.21. Representación del logaritmo neperiano del tiempo respecto al inverso de la temperatura del sistema epoxi sin refuerzo para un grado de conversión  $\alpha = 0,2$

Para  $\alpha = 0,2$ , la ecuación de la recta que obtenemos es  $y = 5,1491x - 8,95$

Por último para obtener la energía de activación tenemos que multiplicar la pendiente de la recta por la constante universal de los gases,  $R = 8,314472 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}$ .

La energía de activación que obtenemos para  $\alpha = 0,2$  en el sistema epoxi sin refuerzo es igual a  $E_a = 42,85 \pm 0,46 \text{ kJ/mol}$ .

Repetiremos el proceso para los diferentes grados de conversión considerados. Se puede observar su representación en la Figura 4.22.

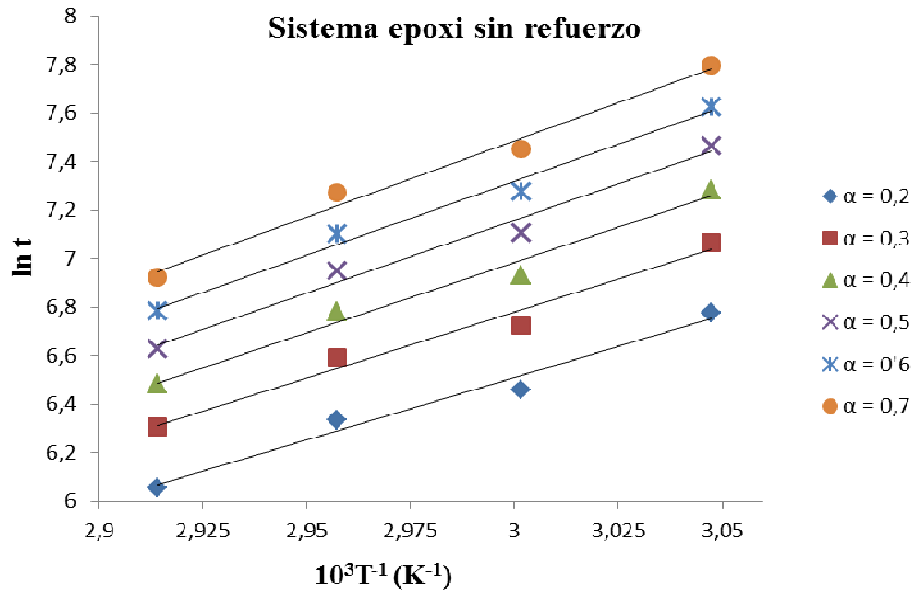


Figura 4.22. Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema epoxi sin refuerzo para todos los grados de conversión  $\alpha$

Calcularemos la energía de activación del sistema hallando la media de los distintos casos y su respectivo error:

$$E_{a,epoxi} = 48,22 \pm 1,47 \text{ kJ/mol}$$

Análogamente, calculamos la energía de activación para los otros dos sistemas con diferentes refuerzos.

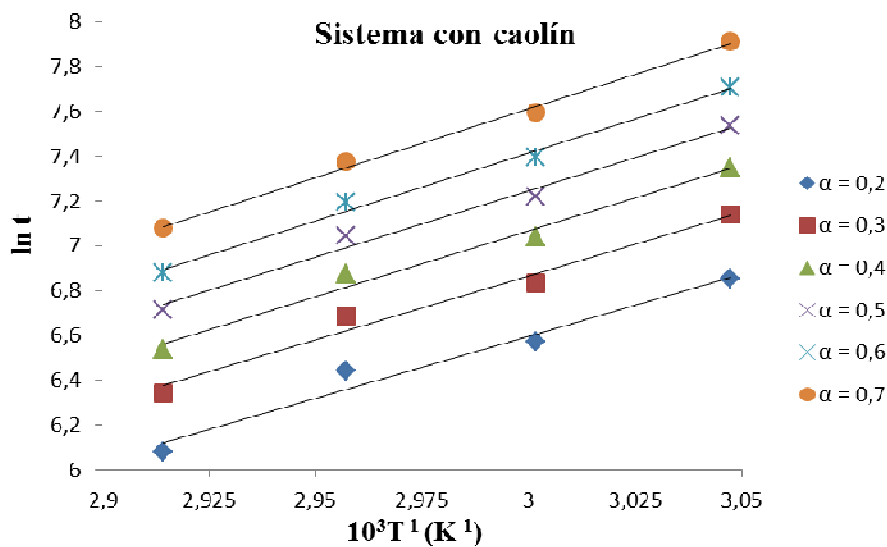


Figura 4.23. Representación del logaritmo neperiano del tiempo respecto al inverso de la temperatura del sistema reforzado con caolín para todos los grados de conversión  $\alpha$

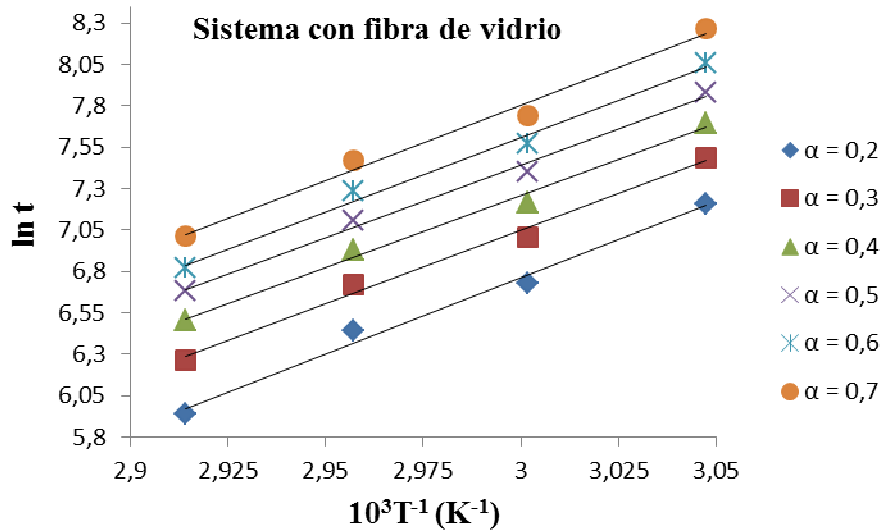


Figura 4.24. Representación del logaritmo neperiano del tiempo respecto al inverso de la temperatura del sistema reforzado con fibra de vidrio para todos los grados de conversión  $\alpha$

En el caso del sistema reforzado con fibra de vidrio tenemos un valor de inicial de  $E_a = 74,32 \pm 0,72 \text{ kJ/mol}$  que difiere mucho de los otros dos casos. Repasando los datos llegamos a la conclusión de que los datos de los experimentos a 55 y 70 °C muestran algún problema en el desarrollo del experimento y que ello desvirtúa el cálculo de la energía de activación. Se pueden apreciar estas alteraciones en la Figura 4.1.4 que representa la conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo. De modo que recalcularemos la energía de activación para este caso considerando solo los experimentos realizados a 60 y 65 °C. Obtenemos la siguiente figura:

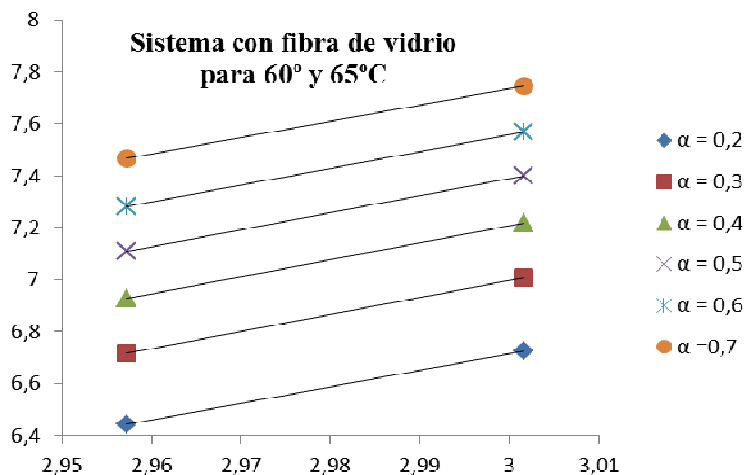


Figura 4.25. Representación del logaritmo neperiano del tiempo respecto al inverso de la temperatura del sistema reforzado con fibra de vidrio para temperaturas de 60 y 65°C

La Tabla 4.4 muestra los valores de la energía de activación para todos los sistemas:

Sistema	Ea (kJ/mol)
Epoxi sin refuerzo	$48 \pm 2$
Epoxi reforzado con caolín	$49 \pm 1$
Epoxi reforzado con fibra de vidrio	$53 \pm 1$

Tabla 4.4. Valores de la energía de activación para los tres sistemas

Observamos como los valores de energía de activación tanto del sistema sin refuerzo como del sistema reforzado con caolín son muy próximos por lo que el mecanismo de reacción es muy similar. El sistema reforzado con fibra de vidrio presenta una energía de activación considerablemente superior lo cual puede deberse a la distinta morfología del refuerzo teniendo en este caso una mayor superficie de interfase.

#### 4.5. Estudio del efecto del material de refuerzo

Por último compararemos algunos de los parámetros calculados de las muestras para la misma temperatura. De esta manera visualizaremos mejor las diferencias que producen en las muestras los diferentes tipos de refuerzos.

Podemos observar la influencia de los distintos tipos de refuerzo en el grado de conversión epoxi ( $\alpha$ ) a través de la Figura 4.5.1, donde se muestra la evolución de  $\alpha$  para una temperatura de curado de 65 °C. El resto de figuras correspondientes al resto de temperaturas se muestran en el Anexo.

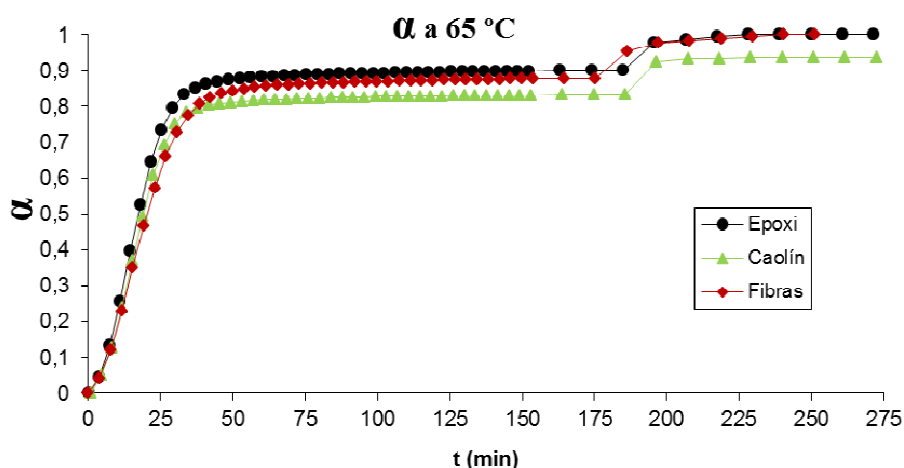


Figura 4.5.1 Conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo para todos los sistemas a una temperatura de curado de 65 °C.

Podemos ver como en el inicio del curado la presencia de fibras de vidrio como material de refuerzo hace que la reacción sea más lenta mientras que la muestra con caolín tiene un comportamiento más próximo al compuesto sin refuerzos. Esto puede deberse a que la presencia de un mayor número de grupos hidroxilo en el caolín produce un efecto catalítico que acelera la reacción de curado. Vemos como según avanza la reacción el compuesto reforzado con caolín se estabiliza en valores de conversión ( $\alpha$ ) cercanos a 0,82 mientras que el compuesto reforzado con fibra de vidrio alcanza grados de conversión del orden de 0,86 antes de estabilizarse. Ambos refuerzos provocan que se alcancen menores grados de conversión epoxi ( $\alpha$ ) que con la muestra sin refuerzo. Se alcanza un menor grado de conversión epoxi con presencia de caolín que con fibra de vidrio dado que los grupos OH presentes en la superficie del caolín reaccionan también

con las aminas primarias impidiendo que se complete la reacción. También vemos como tras el postcurado la muestra con caolín no alcanza la plena conversión mientras que tanto la muestra sin refuerzo como la muestra con fibra de vidrio si alcanzan la total conversión.

En la Figura 4.5.2 se muestra la influencia de los refuerzos en la conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado para los tres casos para una temperatura de 65 °C. El resto de figuras se muestran en el anexo.

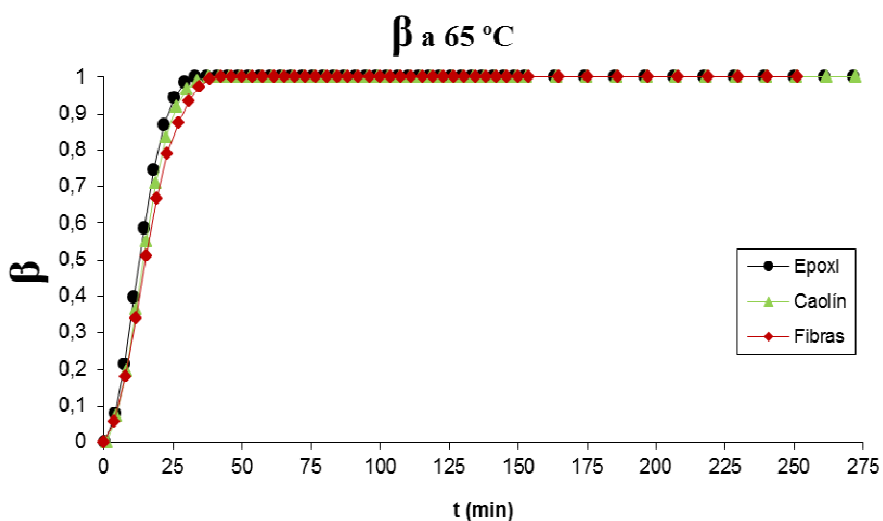


Figura 4.5.2. Conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo para todos los sistemas a una temperatura de curado de 65 °C.

Vemos como, al igual que ocurría con la conversión epoxi, la presencia de fibra de vidrio como material de refuerzo hace más lenta la reacción. La conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) se completa rápidamente en todos los casos pero la muestra con fibra de vidrio tarda más tiempo, lo que muestra que su presencia retrasa la completa termostatización del sistema.

A continuación compararemos en la Figura 4.5.3 la concentración de epoxi [E] para todos los sistemas a una temperatura de 65 °C. El resto de figuras correspondientes a las otras temperaturas se encuentran en el anexo.

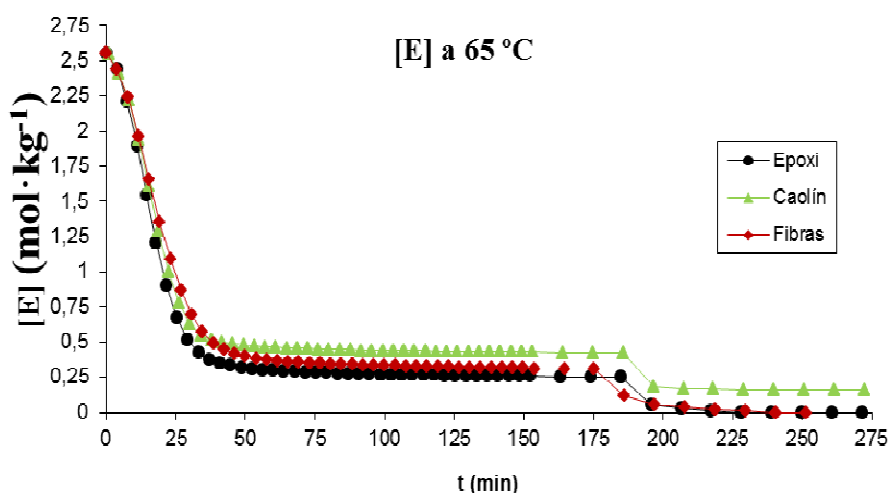


Figura 4.5.3. Concentración  $[E]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de epoxi para todos los sistemas a  $65^\circ\text{C}$ .

Tal y como indicaba la evolución de la conversión epoxi ( $\alpha$ ) vemos como la concentración  $[E]$  desciende hasta estabilizarse en valores bajos. Vemos como la presencia de caolín provoca que la concentración de epoxi sea mayor en el momento de la estabilización de la reacción, así como al principio de la muestra con fibra de vidrio evoluciona más lentamente para luego alcanzar valores cercanos a la muestra sin refuerzo. Una vez aumentada la temperatura para realizar el postcurado tanto la muestra sin refuerzo como la reforzada con fibra de vidrio alcanzan concentraciones nulas mientras que en la muestra reforzada con caolín la concentración de epoxi no llega a cero, tal y como se observaba en la evolución de conversión epoxi ( $\alpha$ ).

Podemos ver en la Figura 4.5.4 la concentración  $[A_1]$  de amina primaria para los tres sistemas a estudio con una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ .

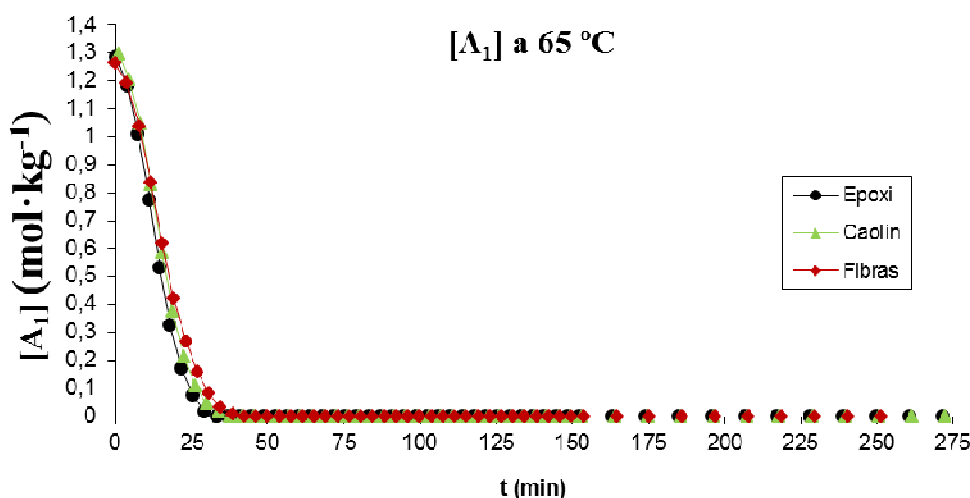


Figura 4.5.4. Concentración  $[A_1]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de amina primaria para todos los sistemas a  $65^\circ\text{C}$ .



Vemos como la concentración de amina disminuye rápidamente desapareciendo en poco tiempo tal y como indicaba el comportamiento del grado de conversión de los grupos amino primario ( $\beta$ ). De nuevo observamos que la presencia de fibra de vidrio como refuerzo provoca que su decrecimiento sea ligeramente más lento.

En la Figura 4.5.5 podemos ver la evolución de la concentración de amina secundaria para los tres sistemas.

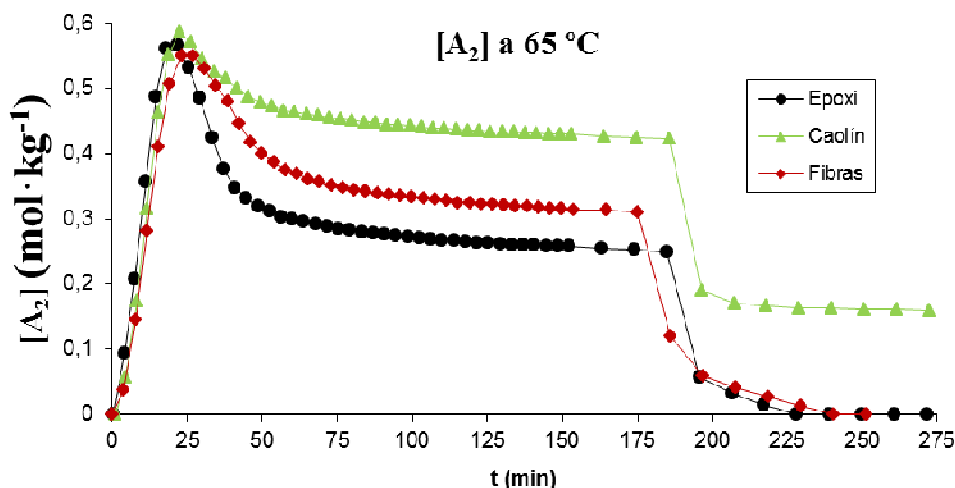


Figura 4.5.5. Concentración  $[A_2]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de amina secundaria para todos los sistemas a una temperatura de curado de  $65^\circ\text{C}$ .

En esta figura se observa claramente como la presencia de los diferentes refuerzos influye en la aparición de aminas secundarias. Vemos como tras aumentar rápidamente para los tres sistemas empiezan a disminuir a diferentes velocidades dependiendo del refuerzo. La muestra de epoxi sin refuerzo presenta la menor concentración de amina secundaria una vez estabiliza la reacción. La presencia de refuerzo produce una mayor concentración de aminas siendo considerablemente mayor en la muestra reforzada con caolín. De nuevo observamos cómo una vez realizado el postcurado tanto en la muestra de epoxi como la muestra reforzada con fibra de vidrio las aminas secundarias desaparecen por completo, mientras que en la muestra reforzada con caolín se mantiene una concentración de amina secundaria en torno a  $0,16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Podemos observar la concentración de aminas terciarias  $[A_3]$  para las diferentes muestras a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$  en la Figura 4.5.6.

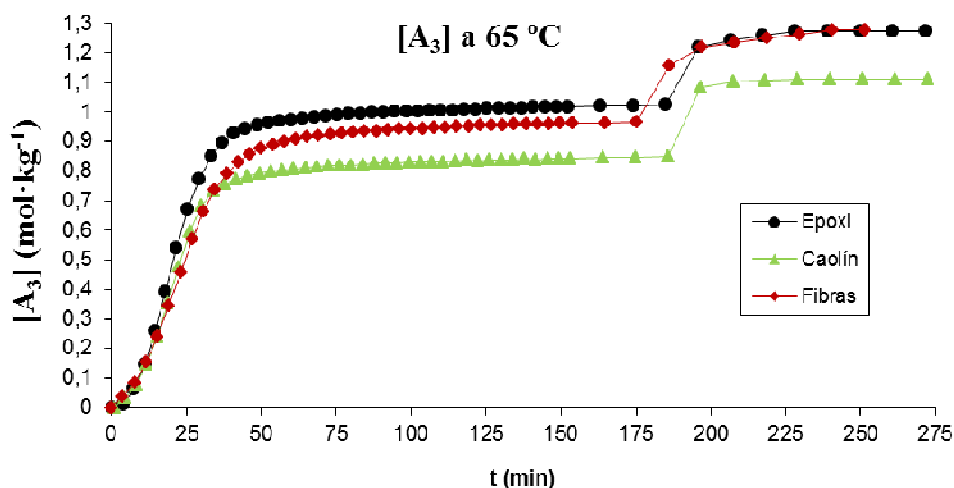


Figura 4.5.6. Concentración  $[A_3]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de amina terciaria para todos los sistemas a una temperatura de curado de  $65^\circ\text{C}$ .

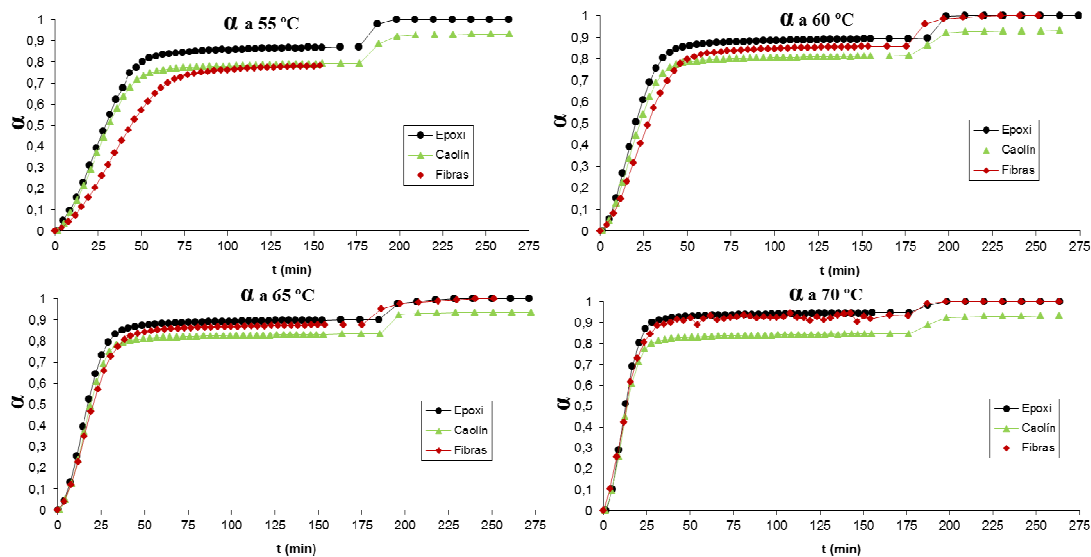
De nuevo vemos claramente cómo influye la presencia de refuerzos en la concentración de aminas terciarias y su relación con las aminas secundarias. Se aprecia cómo cuanto menores eran las concentraciones de aminas secundarias, mayores concentraciones de amina terciaria aparecen. Una vez estabilizada la reacción la presencia de caolín produce menores concentraciones de aminas terciarias mientras que la muestra reforzada con fibra de vidrio tiene un comportamiento más cercano al de la muestra de epoxi sin refuerzo. Una vez aumentada la temperatura a  $150^\circ\text{C}$  en el postcurado la concentración de amina terciaria aumenta en los tres casos. Vemos como se igualan las concentraciones para los casos del epoxi sin refuerzo y la muestra reforzada con fibra de vidrio. Este comportamiento concuerda con la evolución de la amina secundaria en ambas muestras. También la presencia de caolín produce una menor concentración final de amina terciaria tal y como indicaba el comportamiento de su concentración de aminas secundarias.

## **CAPÍTULO 5. Conclusiones**

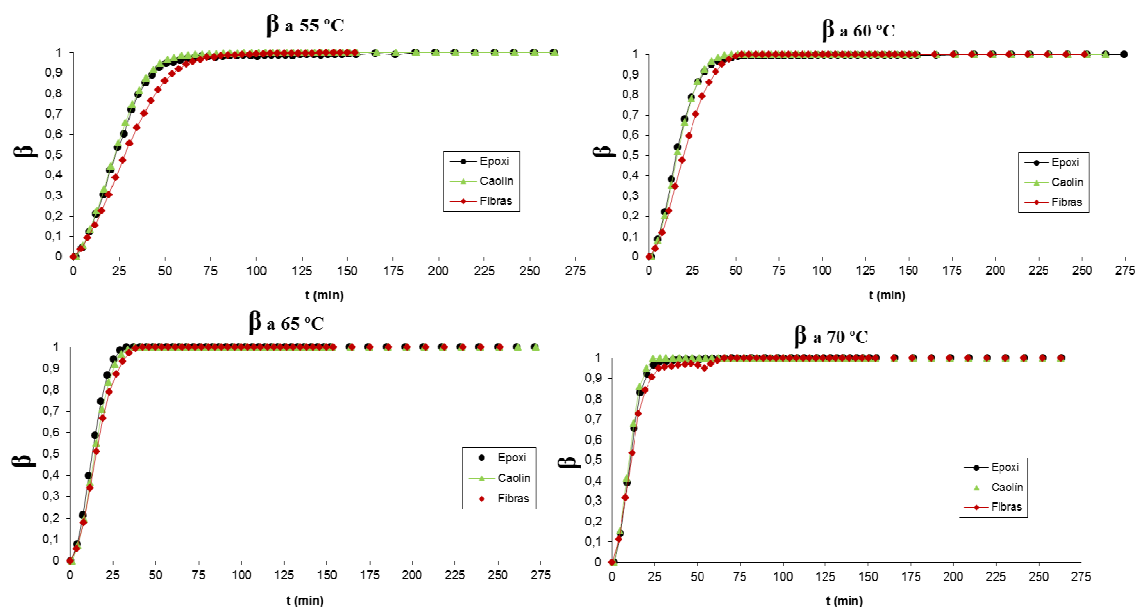
---

## **5. Conclusiones**

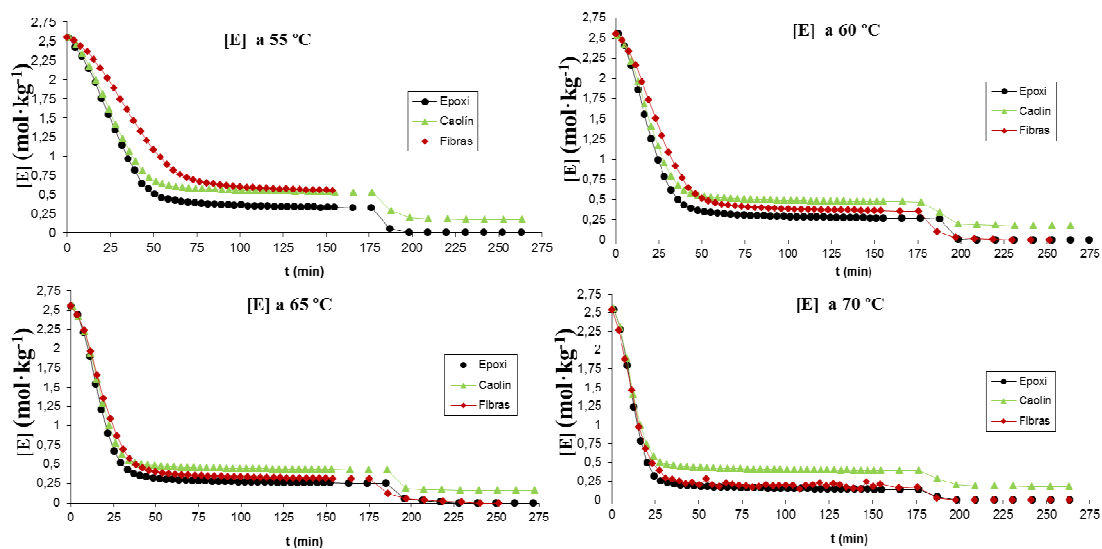
- La velocidad de la reacción de curado del sistema epoxi-amina, con o sin los refuerzos estudiados, aumenta con la temperatura. Se obtienen mayores grados de conversión epoxi ( $\alpha$ ) y amina primaria ( $\beta$ ) para un mismo tiempo cuanto mayor es la temperatura. También tenemos menores concentraciones de amina secundaria y mayores de terciaria para un mismo periodo cuanto mayor es la temperatura.
- Se observa que con la presencia de caolín como material de refuerzo se alcanza un menor grado de conversión epoxi antes del postcurado que con fibra de vidrio. Comparando la presencia de caolín con fibra de vidrio, observamos que se alcanzan mayores concentraciones de amina secundaria y menos de amina terciaria teniendo caolín como refuerzo que con fibra de vidrio.
- El proceso inicial de la reacción de curado evoluciona con mayor velocidad en presencia de caolín como material de refuerzo que con fibra de vidrio. Dado que ambos materiales son de tipo silícico y teniendo en cuenta que la termostatación del sistema es similar podemos observar que la diferencia más notable entre ambos refuerzos es su superficie específica. El caolín presenta una superficie específica mayor que la fibra de vidrio y la presencia de grupos hidroxilo en el refuerzo parece ser el efecto más importante. La presencia de un mayor número de grupos hidroxilo en la superficie del caolín puede acelerar el proceso de curado, al producir los grupos OH un efecto catalítico en este tipo de reacción.
- Los experimentos FTIR revelaron que la presencia de caolín como material de refuerzo no permite que se complete la reacción de curado del sistema. Por otra parte, sí se alcanza una reacción de curado completa teniendo fibra de vidrio como material de refuerzo. Los grupos hidroxilo presentes en la superficie del caolín interaccionan con las aminas primarias, lo que puede producir una cierta desactivación que lleve a no se complete la reacción química final.
- Teniendo caolín como material de refuerzo se obtiene una energía de activación más cercana a la muestra sin refuerzo. En cambio en las muestras con fibra de vidrio la energía de activación difería significativamente respecto a los otros dos sistemas.
- Ambos refuerzos suponen que el proceso de curado sea más lento que con la muestra sin refuerzo y de igual modo antes del post-curado se obtienen mayores concentraciones de amina secundaria y menores de amina terciaria en presencia de refuerzo.

**ANEXO****Comparación de compuestos para la misma temperatura. Figuras**

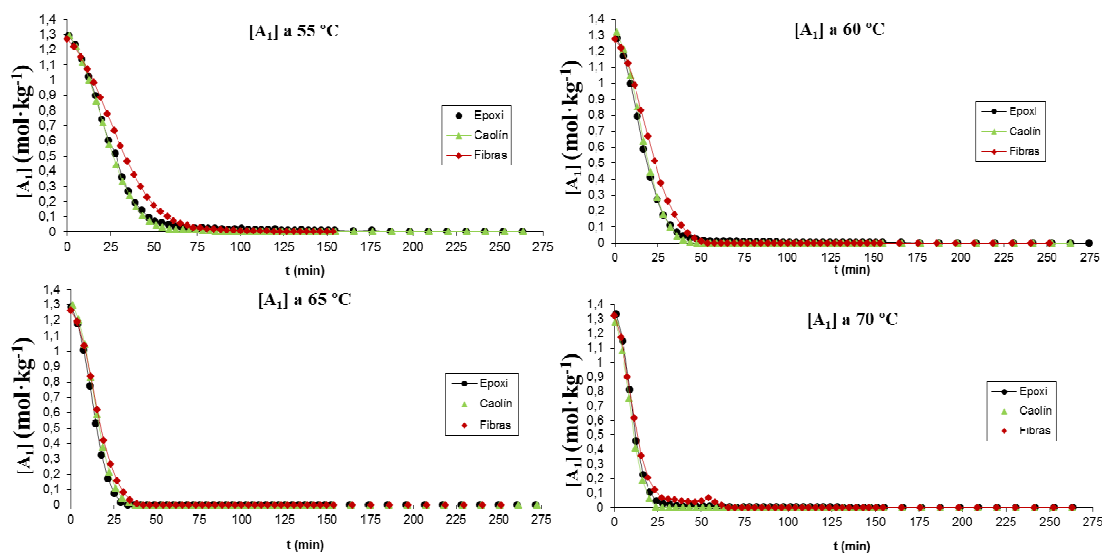
Conversión epoxi ( $\alpha$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).



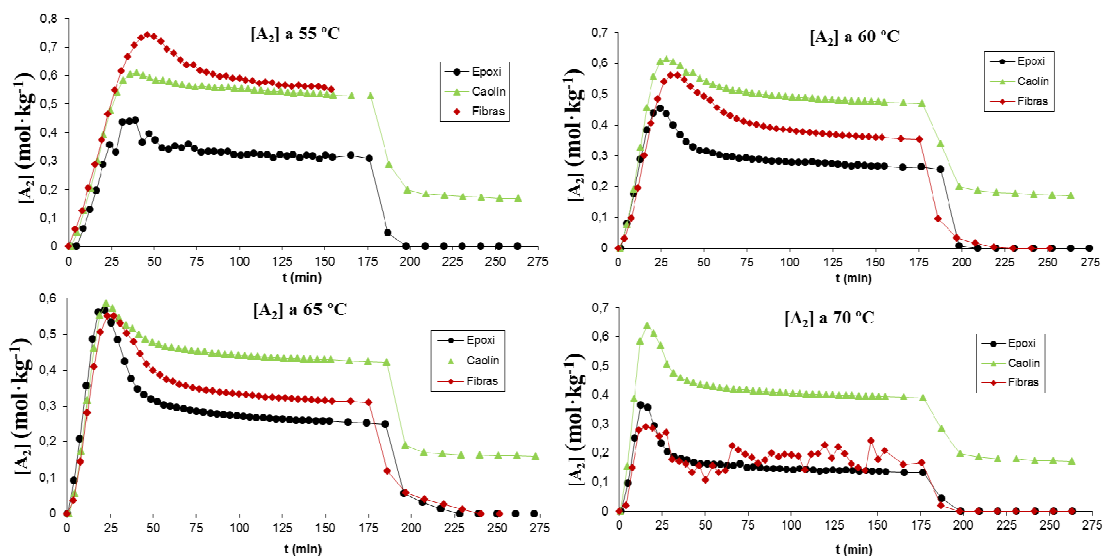
Conversión de los grupos amino primarios ( $\beta$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).



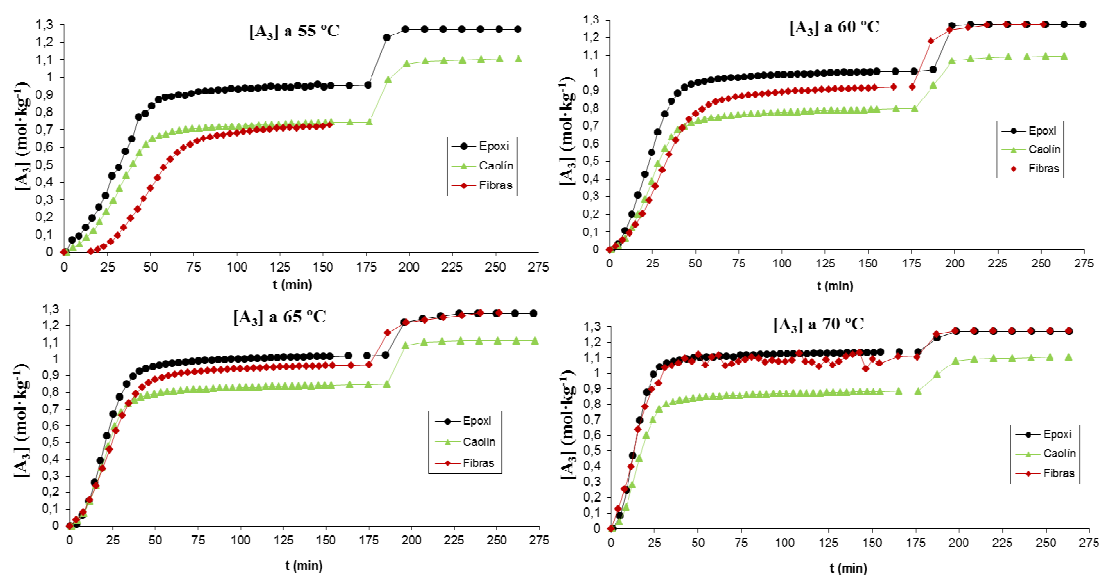
Variación de la concentración de epoxi  $[E]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).



Variación de la concentración de amina primaria  $[A_1]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).



Variación de la concentración de amina secundaria  $[A_2]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).



Variación de la concentración de amina terciaria  $[A_3]$  (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en función del tiempo de curado para todos los sistemas a las distintas temperaturas (55, 60, 65 y 70 °C).

## **Bibliografía**

- 1 – A. Méndez-Vilas and J. Díaz. Modern Research and Educational Topics in Microscopy. (2007)
- 2 – Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute. Surface modification of textiles (2009)
- 3 – T. Varum Kumar. Composite Materials. P.A.College of Engineering and Technology (2009)
- 4 – Materiales Poliméricos y Compuestos. Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia
- 5 – Mel M. Schwartz. Composite materials. V1. Properties, non destructive testing and repair ( 1997)
- 6 – D. Hull, T.W. Clyne. An introduction to composite materials. (1981)
- 7 – M. Zubitur. Materiales Compuestos. Universidad del País Vasco (2009)
- 8 – Callister, William D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales
- 9 – Ciencia de Materiales. Departamento de química inorgánica, cristalografía y mineralogía. Universidad de Málaga
- 10 – Arroyo, José María. Estudio de la morfología interfacial en materiales compuestos de matriz epoxi modificada y fibras de vidrio. (2010)
- 11 – Miravete, A. “Materiales compuestos”, 2ª edición (2000)
- 12 – Miravete, A. Los nuevos materiales en la construcción. (1995)
- 13 – Herrera Santos, Carlos. Estudio del fallo de uniones adhesivas con materiales compuestos (2013) Universidad de Sevilla
- 14 – Osuna Esteban, Susana. Estudio de la energía superficial de matrices orgánicas por cromatografía de gases inversa para su aplicación en el desarrollo de materiales compuestos. Universidad de Alcalá (2010)
- 15 – Castrillo Sánchez, Paola Danitza. Preparación, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín. (2010)
- 16 – Blanco Álvarez, Francisco. Materiales Poliméricos y Compuestos. Universidad de Oviedo (2004)
- 17 – Martínez Frías, Jesús. Recursos minerales de España (1992)
- 18 – E. García Romero, M. Suarez Barrios. Las arcillas: propiedades y usos. Universidad de Castilla la Mancha



- 19 – P. Higuera y R. Oyarzun. Mineralogía y geoquímica ambiental. Universidad de Castilla la Mancha
- 20 – J.F. Bartolomé. El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones (1996)
- 21 – Antequera, P, Miravete, A., Jiménez, L. Los materiales compuestos de fibra de vidrio. Universidad de Zaragoza, Zaragoza (1991)
- 22 – Muñoz, Sergio. Espectroscopía Infrarroja. Universidad de Chile (2002)
- 23 – Skoog & Leary. Análisis instrumental (1994)
- 24 – P.D. Castrillo, D. Olmos, J.M. Torkelson, J. González-Benito. Kaolin–Epoxy-Based Nanocomposites: A Complementary Study of the Epoxy Curing by FTIR and Fluorescence (2009)
- 25 – A. Mortensen. Concise encyclopedia of composite materials. (2001)
- 26 – Daniel Gay, Suang V. Hon, Stephen W. Tsai. Composite materials. Design and applications (2003)
- 27 – John W. Weeton. Engineer's guide to composite materials. (1987)
- 28 – J.M. Abella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratosa. Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización – CSIC (1993)
- 29 – Ever J. Barbero. Introduction to composite materials design (2011)
- 30 – Cortés Rodicio, Jesús. Espectroscopia de Transformada de Fourier (2006)
- 31 – Technomic Publishing Company. Guidelines for characterization of structural materials
- 32 – Peralta Camacho, Susana. Influencia de la temperatura de postcurado en las propiedades mecánicas de un adhesivo epoxi de alta resistencia cargado con ByC: Análisis estadístico. (2007)
- 33 – D. Olmos, A.J. Aznar, J. González-Benito. Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label (2004)
- 34 – D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, and J. González-Benito. Kinetic study of epoxy curing in the glass fiber/epoxy interface using dansyl fluorescence (2003)
- 35 – Ruíz, Miguel Ángel. Influencia de la temperatura de postcurado en las propiedades mecánicas de un adhesivo epoxi cargado con SiC: Análisis estadístico (2007)

- 36 – Albalá Saiz, Rocío. Métodos fluorimétricos para la detección de transiciones térmicas en interfase refuerzo/matriz en materiales compuestos de matriz polimérica
- 37 – Flores Borrell, Juan Carlos. Estudio cinético del proceso de curado asociado a la reacción de un complejo de inclusión DGEBA/ $\gamma$ -CD y una amina (2013)
- 38 – García Sánchez, José Pablo. Estudio de procesos de curado en sistemas epoxi (2002)
- 39 – Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press, Ithaca, (1953)